

# 铝盐化学除磷对城市污水 SBR 工艺除磷性能的影响

陈则立\*, 朱华静

(天津职业大学生物与环境工程学院, 天津 300410)

**摘要:**研究了以 PAC 进行辅助化学除磷的过程中铝盐对生物除磷与硝化过程产生的影响,分别进行了小型 SBR 反应器的测试与实际污水处理厂环境中的磷去除实验效果分析。研究表明,在实验初期加入化学药剂之后溶液中 P 浓度显著减小,加入化学药剂还会对厌氧释磷过程产生显著影响,实际影响程度随 PAC 的加入量增大而上升。随着 PAC 的加入量从 0 增大到 60 mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率从 94.02% 减小到 50.24%。对污泥实施驯化处理后,可以使 PAC 耐受能力由 20 mg/L 增大为 120 mg/L,加入 PAC 会抑制硝化作用,而对其实施驯化之后可以缓解抑制作用。加入 PAC 之后检测出水的 COD、TP、SS 可以发现三者均减小,PAC 加入后会抑制硝化细菌的正常功能。

**关键词:**城市污水;SBR;工艺除磷;参数优化

中图分类号:X524

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0203-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.044

## Impact of removing phosphorus with aluminum salt on SBR process's phosphorus removal performance for municipal wastewater

CHEN Ze-li\*, ZHU Hua-jing

(School of Biological and Environmental Engineering, Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

**Abstract:** The impacts of aluminum salts on biological-route phosphorus removal and nitrification section in PAC assisted chemical phosphorus removal process are studied. The phosphorus removal effects are tested in a small SBR reactor and analyzed for a practical wastewater treatment plant. In the initial experimental stage, the concentration of phosphorus in the solution decreases significantly after addition of chemical agent, and the anaerobic phosphorus release process is also impacted greatly. The actual impact increases with the increasing adding amount of PAC. The removal rate of ammoniacal nitrogen declines from 94.02% to 50.24% when the adding amount of PAC increases from 0 to 60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . After the sludge has been acclimated, the PAC tolerance of the process can rise from 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  to 120  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The addition of PAC can inhibit the nitrification, while the acclimation can alleviate such inhibition. After the addition of PAC, the contents of COD, TP and SS in water all decrease. Furthermore, the addition of PAC will inhibit the normal function of nitrifying bacteria.

**Key words:** urban sewage; SBR; phosphorus removal; parameter optimization

在我国经济的长期发展过程中,各类工业废水以及居民生活污水排放量持续增加,导致很多营养物质通过河流与地下水等方式进入水体内,一些水库、湖泊等区域发生了明显的富营养化,同时还有很多区域面临着水量的急剧降低和水质快速恶化的问题,这对整体经济的长期稳定发展具有不利影响。因此,必须对水体污染的各项因素进行深入分析,并采取有效的水体污染改善措施,避免发生藻类大规模生长的情况,尤其要严格控制水体内的磷含量。由于工业废水中含有较多的磷,成为引起水体磷超标的关键因素<sup>[1-4]</sup>。其中,工业废水通常表现污染

物成分复杂、浓度高、不易降解的特征,如果不对工业废水进行处理就将其排放的话便会极大改变水质情况,引起环境的明显恶化并对居民健康具有明显危害。根据前期研究资料<sup>[5]</sup>可知,由于目前我国经济与工业产能还是处于持续增长阶段,因此在未来一段时间内我国的工业废水排放量还将保持逐渐增加的趋势。随着人们对环保意识的不断提高,工业水污染问题也开始受到更大的关注,尤其选矿行业产生的废水危害极大,必须对这方面做好有效防范<sup>[6-7]</sup>。

化学除磷属于一种利用化学沉淀的反应方式来

收稿日期:2019-05-11;修回日期:2020-01-13

基金项目:天津职业大学科学研究基金项目(20161101)

作者简介:陈则立(1975-),男,硕士,副教授,研究方向为化学工艺,通讯联系人,chenzeli7518@163.com。

达到去除水中磷成分的目的,通常需要在水中加入金属盐和水体内的磷酸根反应生成不溶于水的颗粒沉淀物,使磷从原先的溶解态转变成不溶的状态来完成相转移的过程。当在水中加入药剂之后,沉淀反应与化学絮凝过程同时发生,其中絮凝反应是一些小尺寸不溶性物由于不断碰撞而转变为更大的絮凝体<sup>[8]</sup>。这些胶体还可以进一步促使细小颗粒的聚集而转变为大颗粒,同时胶体稳定性开始降低而发生脱稳的现象,之后在速度梯度与扩散的作用下发生不断碰撞与接触而生成大量的絮凝体。最终在沉淀过程中,化学污泥被不断去除,由此实现化学除磷的过程。

对 TP 指标考虑选择同步化学除磷的方式来达到合格的磷排放标准。其中,同步化学除磷属于一种对生物除磷进行补充的方式,大部分污水处理工艺在控制 TP 指标的过程中都会选择上述处理方案,这种处理方式需要在溶液中加入铁、铝等金属离子来完成。目前已有许多学者对化学除磷的反应过程与具体处理条件进行了研究,也提出了相应的反应机理,分析得到了合适的金属盐投放模式,并对各阶段水体的 pH 与浊度对除磷效果的影响进行了深入分析<sup>[9-13]</sup>。由于铁盐会对生物除磷与硝化过程都发挥明显影响,因此一些学者对化学与生物除磷 2 种方式的竞争关系开展了对比研究。但是到目前为止,有关铝离子对磷在水体中的析出影响还很少有文献进行深入报道。根据以上分析,本文中重点研究了以 PAC 进行辅助化学除磷的过程中铝盐对生物除磷与硝化过程产生的影响,分别进行了小型 SBR 反应器的测试与实际污水处理厂环境中的磷去除实验效果分析。根据小试数据与生产性测试结果分析了潜在影响因素。

## 1 实验

### 1.1 装置

本实验在小型 SBR 处理装置中进行。该反应装置拥有 120 L 的有效反应容积。SBR 对污水的处理能力为  $2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 污水厂的反应池大小是  $35 \text{ m} \times 18 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ , 可以提供  $3\,000 \text{ m}^3$  的有效容积。

从污水处理厂的 SBR 反应池内获取污泥。取泥过程是在 SBR 排水结束后进行,将污泥放入 SBR 反应器内通过 24 h 的闷曝处理后开始进水。本实验选择平流沉砂池的出水进行测试,各水质指标如表 1 所示。

表 1 试验用水水质

COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	BOD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3\text{-N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TN/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
306.8~396.2	140.6~163.2	45.6~58.5	56.3~71.2
TP/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SS/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	水温/ $^{\circ}\text{C}$	pH
4.05~7.12	116~275	18~25	7.0~8.5

### 1.2 实验方法

表 2 给出了实验的具体时序,完成曝气处理后再加入 PAC 进行搅拌混合。同时对  $\text{PO}_4\text{-P}$  浓度进行了小试比较,进行 SBR 平行测试的过程中,对其中一个加入铝盐,同时以另一个作为对比,由此得到经过化学沉淀处理后形成的不同 TP 数据。根据测试得到的 OUR 来分析 PAC 对硝化反应的作用机理。

表 2 运行时序

工序	反应过程	反应器运行 时间/h	污水处理厂 运行时间/h
进水	—	瞬时	1.0
前搅拌	反硝化、释磷	1.0	1.0
曝气	降解有机物、硝化、吸磷	5.0	5.0
沉淀	悬浮物及污泥沉淀	1.0	1.0
排水	排放处理后的水	1.5	1.5

### 1.3 运行参数

表 3 给出了 SBR 反应器与污水厂的革新运行参数。

表 3 运行参数

参数	反应器	污水处理厂反应池
周期进水量	50 L	$800 \text{ m}^3$
排水比	1/3	1/3
污泥负荷/( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )	0.05~0.2	0.05~0.2
MLSS/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	3000~4000	3500~4500

在烧杯中加入经过曝气处理的未混合液,同时添加相应的药剂后再利用搅拌器对其实施搅拌处理共 1 h,之后再静置 1 h,吸取上层清液作为测试溶液,得到表 4 所示的结果。

表 4 PAC 投加量与 TP 关系

加药量/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0	40	70	100
进水 TP/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	6.22	6.26	6.05	6.68
出水 TP/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	2.96	2.12	1.48	0.33
去除率/%	50.16	68.52	72.67	93.12

对表 4 中的各项数据进行分析可以发现,当 PAC 加药量从 0 增大到 100 mg/L 之后,TP 去除率从最初的 50.16% 上升到了 93.12%,两者形成了正比变化的规律。

## 2 结果分析

### 2.1 PAC 对 SBR 工艺除磷影响

从图 1 中可以看到在不同化学药剂加入量条件下的生物除磷效果,可以发现在初期实验阶段加入化学药剂之后溶液中 P 浓度发生了显著减小,说明药剂能够高效去除  $PO_4^{3-}-P$ 。同时还可以发现,加入得到的化学药剂还会对厌氧释磷过程产生显著影响,实际影响程度随 PAC 的加入量增大而上升。产生上述现象的原因是加入化学药剂会引起磷缺乏的问题或微生物活动受到 PAC 的抑制,这可能是因为金属盐会抑制碱性磷酸酶的生物活性所导致的结果。

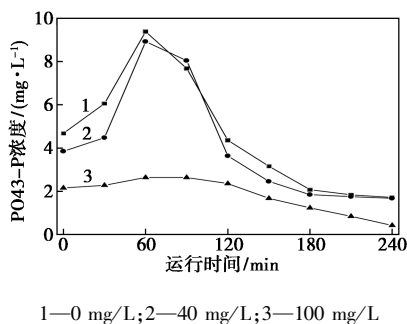


图 1 化学药剂投加量对生物除磷影响

本文中对化学药剂引起的生物除磷抑制作用进行了深入分析,利用 SBR 测试设备对厌氧阶段结束之后的  $PO_4^{3-}-P$  浓度进行了测试,得到图 2 所示的结果。加入浓度为 100 mg/L 的 PAC 情况下,最初 10 d 内加入化学药剂后完成厌氧处理时通过检测发现  $PO_4^{3-}-P$  浓度发生了显著降低,从初始的 9.68 mg/L 减小到了 5.13 mg/L,经过 30 d 连续加入化学药剂之后  $PO_4^{3-}-P$  浓度降到了接近 0 mg/L 的状态。图 3 显示了测试阶段对液体与污泥内含有的铝离子浓度变化结果。当在污泥内持续加入药剂后,铝盐浓度也不断增加。当污泥内含有的铝盐浓度上升后,厌氧释磷浓度不断减小,经过 15 d 投加药剂后,液体内铝盐浓度发生积累后使厌氧释磷降低到了接近 0 mg/L 的很低程度。以上结果显示,铝盐对厌氧释磷过程产生的影响受到污泥铝盐含量的显著影响。同时可以发现,随着污泥铝盐上升到一个较高浓度后,通过厌氧生物进行释磷的过程将彻

底停止。

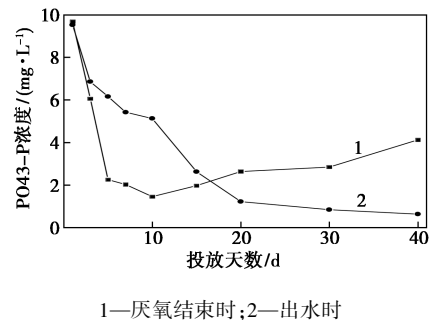


图 2 长期投加化学药剂与生物除磷关系

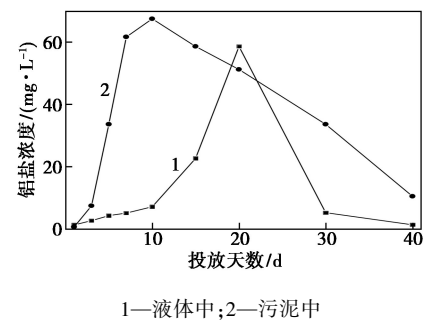


图 3 长期投加化学药剂与铝离子浓度关系

经测试发现,经过 30 d 后停止加入铝盐后厌氧  $PO_4^{3-}-P$  浓度依然保持在 0 mg/L 的状态,由此可以推断此时未加入铝盐的情况下依然能够影响厌氧释磷的过程。加药过程停止之后,液体内化学药剂浓度从 6.8 mg/L 快速降低到 0 mg/L,出水  $PO_4^{3-}-P$  也较低。当污泥铝离子浓度降低后,出水  $PO_4^{3-}-P$  与厌氧  $PO_4^{3-}-P$  浓度都发生了不断上升的现象。

### 2.2 PAC 对硝化作用影响

本实验进行了连续的 SBR 测试,探讨了在好氧条件下铝盐对硝化反应过程产生的影响,得到图 4 所示的结果。可以发现,随着 PAC 的加入从 0 增大到 70 mg/L,  $NH_3-N$  发生了去除率的逐渐减小,从 94.02% 减小到了 50.24%。之后随着 PAC 加入量从 70 mg/L 增大到 100 mg/L,  $NH_3-N$  的去除率发生

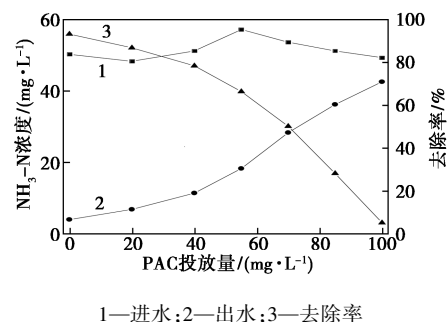


图 4 PAC 化学药剂不同投加量与  $NH_3-N$  关系

了快速减小,从 50.24% 减小为 5.24%。这些测试结果都显示当 PAC 的加入量较少的情况下不会引起硝化作用的明显变化,而在加入的 PAC 含量不断增加的情况下将会引起  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率的快速减小。

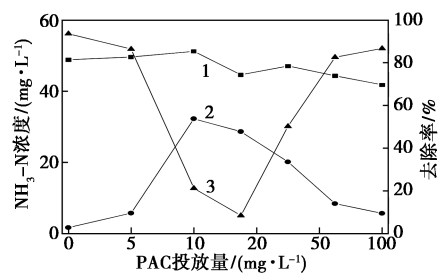
为深入分析化学药剂对硝化反应产生的作用机理,采用 OUR 分析方法来评价活性污泥,结果见表 5。当在污泥混合液中加入 PAC 之后,OUR 随着加入的 PAC 浓度升高而降低,这说明 PAC 对于活性污泥具有较大的抑制作用。同时对加入铝盐的作用也进行了分析,结果显示 OUR(AOB)发生了显著降低。通过对比可知,加入 PAC 的浓度达到 100 mg/L 时比未加 PAC 时 OUR(AOB)减小了 0.306 mg/(L·min),降幅为 74.9%。但加入 PAC 并没有改变亚硝酸盐氧化菌属对氧气的消耗速率,表明 PAC 不会对亚硝酸盐氧化菌产生较大影响。上述测试结果显示, PAC 可以抑制 AOB 而阻碍硝化过程的进行。

表 5 化学药剂投加量对活性污泥影响

PAC 投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )		
	OUR	OUR(AOB)	OUR(NO <sub>2</sub> -N)
0	0.841	0.393	0.355
40	0.752	0.351	0.340
70	0.536	0.231	0.322
100	0.353	0.101	0.306

图 5 给出了长时间加入 PAC 的情况下对应的  $\text{NH}_3\text{-N}$  变化情况,其中在第一个周期中加入的 PAC 含量为 100 mg/L。可以发现,当加入的铝盐不断增加后  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率也持续改变,在前 10 个周期中出现了  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度的快速降低,从 93.64% 减小到 21.22%,同时出水的  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度从 1.68 mg/L 增大为 32.26 mg/L。根据上述实验结果可知加入 PAC 之后对应的  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率最小,直到第 3 周期时才能使 PAC 发挥应有的作用。上述结果显示,加入 PAC 将对硝化作用产生显著抑制,并引起活性污泥无法发挥硝化功能。进入第 20 周期以后,  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率逐渐增大,到达第 100 个 PAC 投加周期时  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率增大到了 86.72%,此时出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  减小到了 5.68 mg/L,已经非常接近加药之前的浓度。接着再加入 PAC 将使  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率达到高于 80% 的水平,同时出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  也处于达标的状态。根据上述测试结果可以发现,加入 PAC 确实会明显抑制硝化反应过程。但达到相应的时间之后硝化作用将恢复到正常水平,这主要是

因为活性污泥发生驯化后的结果。



1—进水;2—出水;3—去除率

图 5 长期投加 PAC 与  $\text{NH}_3\text{-N}$  关系

之后,深入分析 PAC 加入后引起出水  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度发生先增大后减小的影响机理,根据 OUR(AOB)对其进行了表征。选择连续加入 PAC 的活性污泥作为 OUR(AOB)实验的测试对象,得到表 6 所示的结果。从表 6 中可以发现,随着 PAC 的加入量从 0 增大到 120 mg/L,OUR(AOB)只减小了 0.032 mg/(L·min),这说明 PAC 几乎不会对氨氧化菌产生影响。随着 PAC 的加入量由 120 mg/L 增大到 200 mg/L 的过程,OUR(AOB)发生显著降低,表明 PAC 会对氨氧化细菌起到明显抑制的效果。从表 6 可以发现,对污泥实施驯化处理,可以使 PAC 耐受能力由 20 mg/L 增大为 120 mg/L。这一结果显示,加入 PAC 会抑制硝化作用,而对其实施驯化之后可以缓解抑制的作用。

表 6 污泥驯化后化学药剂投加量对硝化作用影响

PAC 投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	20	50	100
OUR(AOB)/(mg·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0.368	0.360	0.364	0.352
PAC 投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	120	150	200	
OUR(AOB)/(mg·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0.335	0.252	0.085	

### 2.3 中试应用

当小试与中试都完成后,确定最佳工艺条件与合理的投药量,并对 1<sup>#</sup> SBR 反应池开展生产性试验。其中,1<sup>#</sup> SBR 反应池拥有 3 000 m<sup>3</sup> 的有效容积,单批处理水量为 1 000 m<sup>3</sup>,按照最优投药量进行计算得到各周期应加入的药剂量为 100 kg PAC,考虑到每袋 PAC 为 25 kg,因此每次都加入 4 袋,并在每次曝气结束后再进行投加,具体结果见图 6。

根据上述数据可以发现,加入 PAC 之后检测出水的 COD、TP 可以发现都发生了减小。不过出水的  $\text{NH}_3\text{-N}$  会发生明显上升的现象,表明 PAC 加入后会抑制硝化细菌的正常功能。进一步观察发现达

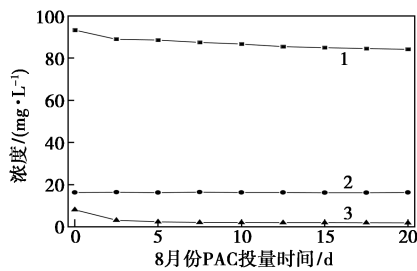
1—PO<sub>43</sub>-P; 2—NH<sub>3</sub>-N; 3—TP

图6 投加 PAC 后出水水质

到 3~4 d 之后,硝化过程受到 PAC 的抑制作用可以被自动解除。经过 1 年时间的长期运行后发现,出水 TP 浓度低于 0.5 mg/L 的天数比例达到了 96%,其余各项指标基本保持一致,表明 PAC 加入后具有显著减小 TP 的效果。

### 3 结论

(1) 在初期实验阶段加入化学药剂之后溶液中 P 浓度发生了显著减小,加入得到的化学药剂还会对厌氧释磷过程产生显著影响,实际影响程度随 PAC 的加入量增大而上升。未加入铝盐的情况下依然能够影响厌氧释磷的过程。当污泥铝离子浓度降低后,出水 PO<sub>43</sub>-P 与厌氧 PO<sub>43</sub>-P 浓度都发生了不断上升的现象。

(2) 随着 PAC 的加入从 0 增大到 60 mg/L, NH<sub>3</sub>-N 发生了去除率的逐渐减小,从 94.02% 减小到了 50.24%。PAC 不会对亚硝酸盐氧化菌产生较大影响,PAC 可以抑制 AOB 而阻碍硝化过程的进行。对污泥实施驯化处理后,可以使 PAC 耐受能力由 20 mg/L 增大为 120 mg/L,加入 PAC 会抑制硝化作用,而对其实施驯化之后可以缓解抑制的作用。

(3) 加入 PAC 之后检测出水的 COD、TP、SS 可以发现三者都发生了减小,PAC 加入后会抑制硝化细菌的正常功能。

### 参考文献

- [1] 左宁,吉芳英.污泥龄对 HA-A/A-MCO 工艺除磷和污泥特性的影响[J].中国给水排水,2012,28(9):30-34.
- [2] 胡猛,曹军,张艳,等.化学除磷辅助 A<sub>2</sub>O/O 工艺处理城市污水脱氮除磷研究[J].环境工程,2014,(3):29-33.
- [3] 张志斌,周峰,杜明臣,等.化学同步除磷药剂的优选研究[J].中国给水排水,2010,26(11):10106.
- [4] 刘真,汪维,莫文婷,等.污水生化过程后置化学辅助除磷的实验研究[J].环境科学与技术,2014,37(12):17177.
- [5] 张园,罗固源,许晓毅,等.UCT 工艺进水 COD 浓度与 C/N 对除磷效果的影响[J].环境科学,2010,31(8):1846-1850.
- [6] 于洁,王素兰,史思,等.基于污泥减排的 A<sub>2</sub>O-MBR 工艺除磷效果研究[J].水处理技术,2012,38(10):70-74.
- [7] 姚婧梅,张智,任丽平,等.化学除磷中 Fe(II) 和 Fe(III) 盐对活性污泥系统的影响[J].中国给水排水,2012,28(9):20-25.
- [8] 樊杰,胡晗.化学铁盐辅助除磷对生物除磷的影响研究[J].环境科学与技术,2013,36(2):41-45.
- [9] 侯红娟,王洪洋,周琪.低碳、高氮磷城市污水的化学辅助除磷研究[J].中国给水排水,2007,23(11):227.
- [10] 念东,王佳伟,刘立超,等.城市污水处理厂化学除磷效果及运行成本研究[J].给水排水,2008,34(5):7-10.
- [11] Franca A S, Oliveira L S, Nunes A A, et al. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents[J]. Bioresource Technology, 2010, 101:1068-1074.
- [12] Hejazifar M, Azizian S, Sarikhani H, et al. Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92:258-266.
- [13] Abnisa F, Wan Daud W M A, Husin W N W, et al. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35:1863-1872. ■
- [14] (上接第 202 页)
- [16] Yadav U N, Shankailing G S. Room temperature ionic liquid choline chloride-oxilic acid: A versatile catalyst for acid-catalyzed transformation in organic reactions[J]. J Mol Liq, 2014, 191(3):137-141.
- [17] Hu P C, Wang Y D, Meng X H, et al. Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl<sub>3</sub>-based ionic liquid analogues[J]. Fuel, 2017, 189:203-209.
- [18] Wei Zuofu, Qi Xiaolin, Li Tingting, et al. Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in caja leaves by ultra performance liquid chromatography[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149:237-244.
- [19] 沈冬平. 萃取精馏分离水-乙腈二元共沸物[D]. 杭州:浙江工业大学, 2017.
- [20] Nouman Rafique Mirza, Nathan J, Nicholas, et al. Estimation of normal boiling temperatures, critical properties, and acentric factors of deep eutectic solvents[J]. Chemical & Engineering, 2015, 60:1844-1854.
- [21] Yu J, Wang S J, Huang K, et al. Improving the performance of extractive dividing-wall columns with intermediate heating[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 54(10):2709-2723.
- [22] Douglas J M. Conceptual design of chemical processes[M]. New York: McGraw-Hill, 1988:345-350.
- [23] Chang Xingwu. Study on application of dividing wall column to extractive and azeotropic distillation systems[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.
- [24] Sun L, Wang Q, Li L, et al. Design and control of extractive dividing wall column for separating benzene/cyclohexane mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19):8120-8131. ■