

# 污泥发酵液中氨氮和磷的去除方法研究

韩博涛<sup>1</sup>, 李晓玲<sup>2</sup>, 李彦鹏<sup>1</sup>, 杨利伟<sup>2</sup>

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学建筑工程学院 住建部  
给水排水重点实验室, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 以污泥发酵液为试验用水, 比较化学沉淀法和电解法对氨氮和磷的去除效果。结果表明, 化学沉淀法的反应速率很快, 1 min 内即可达到反应终点; 当 pH 值为 10、P/N 值为 1.13、Mg/P 值为 1.00 时, COD 保持率为 78%, 对氨氮的去除率超过 80%, 对磷的去除率在 90% 以上。电解法中, 当电流为 70 mA、反应时间为 3 h 时, COD 保持率为 66%, 对氨氮的去除率为 26%, 对磷的去除率为 73%。综合比较对氨氮和磷的去除率、COD 保持率及经济成本发现, 化学沉淀法具有明显优势。

**关键词:** 碱性发酵污泥;  $\text{NH}_4^+$ ; 磷; 磷酸铵镁; 电解法; 化学沉淀法

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0112-04

## Methods of Ammonia and Phosphorus Removal from Sludge Fermentation Liquid

HAN Bo-tao<sup>1</sup>, LI Xiao-ling<sup>2</sup>, LI Yan-peng<sup>1</sup>, YANG Li-wei<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Water Supply and Drainage <Ministry of Housing and Urban-Rural Development>, School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Two methods, namely chemical precipitation and electrolysis, were used to remove ammonia and phosphorus from liquid of sludge alkaline fermentation system. The experimental result showed as follows: the chemical reaction completed quickly within 1 min. The conservation efficiency of COD was 78%, the removal efficiency of ammonia and phosphorus was over 80% and 90%, respectively, as P/N = 1.13, Mg/P = 1.00, and pH = 10. In the electrolytic process, using electric current of 70 mA and reaction time of 3 h, the conservation efficiency of COD was about 66%, removal efficiency of ammonia and phosphorus was 26% and 73%, respectively. Considering the efficiency of nitrogen and phosphorus removal and the percentage of COD remaining, in addition to costs, the chemical precipitation outperformed the electrolytic method.

**Key words:** alkaline sludge fermentation;  $\text{NH}_4^+$ ; phosphorus; magnesium ammonium phosphate; electrolytic method; chemical precipitation

城市生活污水中往往碳源不足, 需要投加外碳源以增强微生物脱氮除磷能力<sup>[1]</sup>。以鸟粪石结晶

基金项目: 中央高校基金资助基础研究项目(310829151074)

通信作者: 李晓玲 E-mail: lixiaoling20030327@126.com

的形式回收废水中的氨氮和磷,是国内外公认的一种最有希望的技术方法,目前通常以沉淀形式去除污水中的氮、磷,采用的方法包括化学沉淀法和电解法。笔者以污泥碱性发酵上清液为研究对象,分析化学沉淀法中反应时间、Mg/P 值、P/N 值对氨氮和磷的去除及 COD 保持率的影响,从而确定最佳反应条件。另外,以镁棒为阳极、不锈钢网为阴极,考察电解法中通电时间和通电电流对氨氮和磷物质的去除及 COD 保持率的影响,并确定最佳反应条件。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验污泥取自西安市灞桥区第三污水处理厂(奥贝尔氧化沟工艺)浓缩池,将其置于密闭发酵罐中。罐体直径为 250 mm,高为 350 mm,有效容积为 9 L。一次性投加 8 L 污泥,用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值为  $10 \pm 0.3$ ,室温(25 ℃)下搅拌(100 r/min)。厌氧发酵 4 d 后取混合液,离心(3 000 r/min),将离心后的上清液作为试验用水。化学沉淀法的水质如下:碱性发酵后上清液中的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、COD 分别为 308~560、80~188、5 219~7 226 mg/L(转化为单位污泥产率分别为 11.23~20.43、2.92~6.86、190.37~263.58 mg/gSS,新鲜污泥的 SS 为 27 415 mg/L),发酵后上清液 pH 值为 10.1。电解法的水质如下:碱性发酵后上清液中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、COD 分别为 130~160、60~70、1 300~2 300 mg/L(单位污泥产率分别为 13.54~16.67、6.25~7.29、135.42~239.58 mg/gSS,新鲜污泥 SS 为 9 600 mg/L),发酵后上清液 pH 值为 10.0。

### 1.2 试验方法

化学沉淀法:为了分析对氨氮和磷的去除效果随时间的变化情况,向一定量发酵后的上清液中投加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,使 P/N 值、Mg/P 值均为 1:1(物质的量之比),立即置于搅拌器上,在室温(25 ℃)下搅拌(65 r/min),分别在 5、10、15、20、25、30 min 取样,测定溶解性 COD、氨氮、磷浓度。

为了确定去除氨氮、磷的最佳条件,向 12 个烧杯中分别加入 200 mL 发酵上清液。每 6 个为一组,以氮含量( $\text{NH}_4^+$  为 388.5 mg/L)为基准,向第 1 组投加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  使 P/N 值分别为 0.16、0.38、0.79、1.13、1.26、1.53,再投加  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,使 Mg/P 值均为 1.76。第 2 组试验条件根据第 1 组试验结果设置,分析最佳 Mg/P 值。第 2 组分为 A 和 B 两组,

以氮含量( $\text{NH}_4^+$  为 388.5 mg/L)为基准,通过投加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  使 A 组 P/N 值 = 1.13、B 组 P/N 值 = 1.26,再投加  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  使 A 组 Mg/P 值分别为 0.50、1.00、1.50, B 组 Mg/P 值分别为 0.53、1.05、1.58。将调配好的溶液置于搅拌器上,在室温(25 ℃)下搅拌(转速为 65 r/min)。反应时间均为 5 min,取样测定上清液中溶解性 COD、氨氮、磷浓度。每组试验平行做两批,试验结果取平均值。

电解法:用 1 mm × 1 mm 的不锈钢网环绕 1 L 烧杯的内壁,作为电极反应阴极;用直径为 4 mm、长度为 60 mm 的镁棒作为阳极,并置于烧杯中央连接上直流稳压电源(输出电流为 0~2 A,输出电压为 0~60 V)。向烧杯中加入 500 mL 发酵上清液,并用磁力搅拌器搅拌(65 r/min),分别在 0.25、0.5、1、2、3、4、5 h 测定溶解性氨氮、磷、COD 浓度。为了排除通电条件下氨挥发和通电本身对 COD 保持率的影响,反应过程中均设置平行对照,对照试验取直径为 5 mm、长度为 60 mm 的碳棒作为阳极。

### 1.3 分析方法

取 5 mL 样品,离心(8 000 r/min)后进行溶解性物质的测定。氨氮的测定采用纳氏试剂比色法,磷酸盐的测定采用钼酸铵分光光度法, COD 的测定采用快速消解分光光度法<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学沉淀法中反应时间的影响

试验结果表明,反应刚开始时,氨氮和磷的浓度急剧下降,然后趋于稳定。说明反应速率非常快,在很短的时间内就达到反应终点。分析原因,污水中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  达到过饱和,处于不稳定状态,结晶诱导期非常短,因此反应迅速进入晶体成核阶段,并可观察到结晶沉淀。在反应 1 min 内溶解性磷即达到平衡,回收率为 91%,对氮的去除率为 85%。Lee 等<sup>[3]</sup>得到的结果与本试验一致。

### 2.2 化学沉淀法中 P/N 值和 Mg/P 值的影响

不同 P/N 值对氨氮和磷去除效果的影响见图 1。可知,在  $0.16 \leq \text{P/N 值} < 1.26$  时,对氨氮的去除率随着 P/N 值的增加而增大,出水氨氮浓度逐渐降低;当 P/N 值为 1.53 时,对氨氮的去除率接近 90%,出水氨氮基本稳定;当 P/N 值 = 1.26 时,对氨氮的去除率和出水氨氮浓度均达到最佳。试验过程中,对磷的去除率一直维持在较高水平(>85%),当 P/N 值在 0.16~1.13 之间时,对磷的去除效果

有小幅上升,出水磷浓度维持在较低水平;当  $P/N$  值 = 1.13 时,出水磷浓度 < 25 mg/L,对磷的去除率达到 95% 以上;当  $P/N$  值 > 1.13 时,出水磷浓度上升,对磷的去除率有小幅降低。试验过程中,出水 COD 浓度随着  $P/N$  值的增加基本在持续下降,仅在  $P/N$  值 = 1.13 时有小幅度回升,在  $P/N$  值 = 1.26 时 COD 保持率约为 73%。综上所述,在  $Mg/P$  值为 1.76 条件下,确定 1.13 和 1.26 为最佳  $P/N$  值。

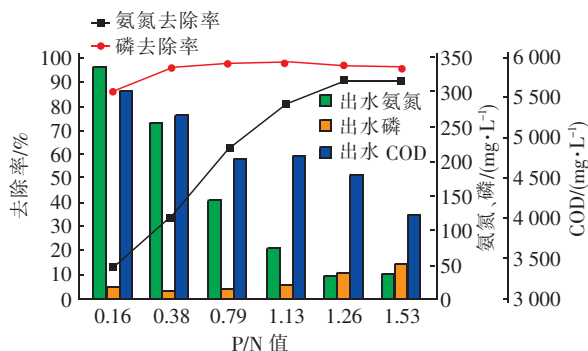


图1 不同  $P/N$  值对氨氮和磷去除效果的影响

Fig.1 Effects of  $P/N$  on ammonia and phosphorus removal

$Mg/P$  值对氨氮、磷去除效果的影响见图2。

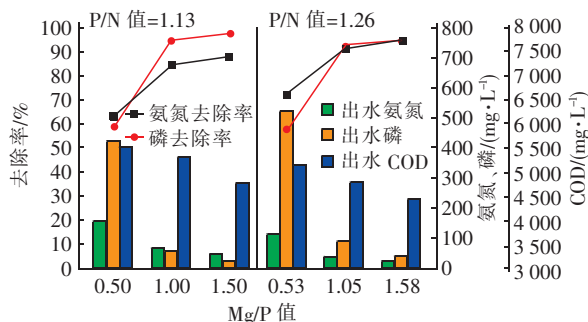


图2 不同  $Mg/P$  值对氨氮和磷去除效果的影响

Fig.2 Effects of  $Mg/P$  on ammonia and phosphorus removal

由图2可知,在  $P/N$  值为 1.13 条件下,当  $Mg/P$  值为 0.50、1.00 时出水 COD 浓度在 5300 mg/L 以上,且随着  $Mg/P$  值的增大对氨氮、磷的去除率显著升高,出水氨氮、磷浓度明显降低;当  $Mg/P$  值为 1.50 时,出水 COD 浓度相对于  $Mg/P$  值为 1.00 降幅较大,但对氨氮、磷的去除率和出水氨氮、磷浓度变化均不大,对氨氮的去除率在 80% 以上,对磷的去除率在 90% 以上,出水氨氮为 66 mg/L,出水磷为 56 mg/L。当  $P/N$  值 = 1.26 时,在  $Mg/P$  值由 0.53 变为 1.58 过程中出水 COD 逐渐降低,对磷的去除率逐渐升高,对氨氮也有较大的去除;当  $Mg/P$  值 = 1.58 时,对氨氮、磷的去除率均在 94% 以上,出水氨氮、磷、COD 浓度分别为 24、42、4439 mg/L。

$P/N$  值 = 1.26、 $Mg/P$  值 = 1.05 相对于  $P/N$  值 = 1.13、 $Mg/P$  值 = 1.00,虽然氨氮去除率升高了 7%,磷去除率降低了 2%,但出水 COD 下降了 868 mg/L, COD 损失较大,这与需要尽可能多地保留 COD 的目的不符。综上所述,确定  $P/N$  值 = 1.13、 $Mg/P$  值 = 1.00 为最佳药剂投加配比。这与杨雪等<sup>[4]</sup>得出的最佳回收条件  $P/N$  值 = 1.6、 $Mg/P$  值 = 1.8 (pH 值 = 10) 相差较大,可能与污泥初始状态不同而导致的发酵液中各物质含量差别较大有关。

## 2.3 电解法中电流强度的影响

### 2.3.1 镁棒/碳棒电解系统对氨氮和磷去除的影响

试验结果表明,碳棒系统对磷的去除基本无效果,这是由于碳棒电解过程中没有引入能引起溶液中磷酸根离子浓度变化的离子;而反应结束时氨氮有小幅下降,这可能是由于电解过程中出现了一小部分氨的挥发,从而降低了溶液中氨氮的浓度,且随着通电电流的升高,氨挥发量增大。对于镁棒系统,电流强度对氨氮、磷去除影响较为显著,电流强度越高,反应达到平衡时的氨氮、磷浓度越低,氨氮和磷的去除率达到最大值所需的电解时间越短,电流强度分别为 30、50、70、90 mA 时,反应达到平衡时的氨氮分别为 120、110、110、90 mg/L,磷分别为 41、33、18、22 mg/L,电解时间分别为 5、4、3、3 h。这是因为反应过程中的电流强度影响了阳极的溶解速率,电流强度越高,镁离子的生成速率越快。综上所述,镁离子和溶液中  $NH_4^+$ 、 $PO_4^{3-}$  结合生成磷酸盐沉淀的速率非常快,溶液中镁离子的浓度成为影响氨氮和磷去除的主要因子。因此,综合考虑对氨氮和磷的去除效果以及电流强度,得出通电电流为 70 mA、通电时间为 3 h 是较优反应条件,对氨氮的去除率为 26%,对磷的去除率达 73% (见图3)。

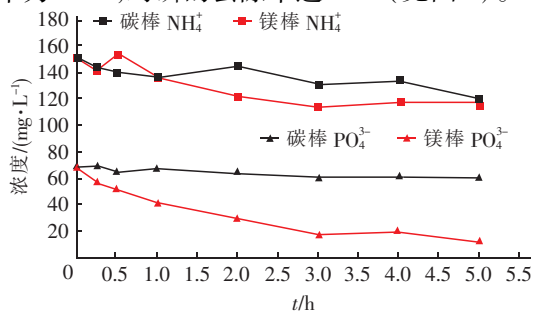


图3 电流强度为 70 mA 时对氨氮和磷的去除效果

Fig.3 Removal efficiency of ammonia and phosphorus when current intensity was 70 mA



2.3.2 镁棒/碳棒电解系统对 COD 浓度的影响

图 4 为镁棒和碳棒系统中 COD 浓度的变化情况。可知,通电电流越高,COD 损失越大,且镁棒电解过程中的 COD 损失比碳棒更严重。试验结束时发现,镁棒上面附着一层较厚的乳白色物质,而碳棒上附着的物质较少。分析原因,在通电过程中镁棒比碳棒更容易引起有机物变性。从 COD 浓度来看,当通电电流为 50 mA 时,COD 损失较小,但此时对氨氮和磷的去除效果较差。当通电电流为 70 mA 时,COD 保持率为 66%。

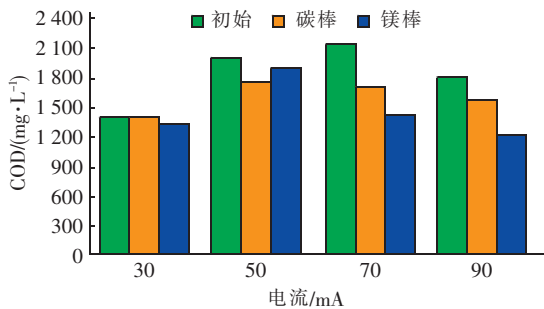


图 4 镁棒和碳棒体系中 COD 的变化

Fig. 4 Variation of COD in magnesium rod and carbon rod systems

2.3.3 镁棒/碳棒电解系统电流和电压的变化

由于碳棒体系反应液中各物质浓度基本不变,因此反应前后电流电压基本不变。而在镁棒系统中,随着镁离子的溶出,其不断与溶液中的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  结合,使溶液中的离子数量不断减少,电阻增大,在恒流状态下,电压随之增加,在电流强度为 90 mA 时,由于电流已超过限载电流,故电流下降。对反应系统而言,考虑对氨氮、磷的去除率,电流强度为 70 mA 是比较经济的电解电流(见表 1)。

表 1 不同电流强度下反应前后的电流和电压

Tab. 1 Current and voltage before and after reaction at different current intensities

电流强度/mA	反应状态	碳棒	镁棒
30	反应前	30 mA/3.2 V	30 mA/1.7 V
	反应后	30 mA/4.2 V	30 mA/5.6 V
50	反应前	50 mA/3.4 V	50 mA/1.7 V
	反应后	54 mA/4.7 V	49 mA/10.5 V
70	反应前	70 mA/4.3 V	70 mA/2.0 V
	反应后	70 mA/6.4 V	70 mA/24 V
90	反应前	90 mA/4.2 V	89 mA/2.8 V
	反应后	92 mA/6.0 V	62 mA/32 V

相比化学沉淀法的短时间和高效率,电解法在反应时间、去除效率等方面均不占优势且装置复杂。

3 结论

- ① 化学沉淀法中,对氨氮、磷的去除非常迅速,在 1 min 内即可达到反应终点。
- ② 化学沉淀法中,P/N 值为 1.13、Mg/P 值为 1.00 时,对氨氮、磷的去除效果较好,对氨氮的去除率超过 80%,对磷的去除率在 90% 以上,出水 COD 保持率为 78%。
- ③ 通过增大电流密度,可以加快反应速率,进而缩短达到最大氨氮、磷去除率的电解时间。
- ④ 在电解过程中,当通电电流为 70 mA、反应时间为 3 h 时,具有较佳的氮、磷去除效果,且比较经济。
- ⑤ 在对氨氮和磷的去除率、反应速率、COD 保持率等方面,化学沉淀法均优于电解法。

参考文献:

[1] Wang X, Wang S, Yong M A, et al. Anoxic biological phosphorus removal and effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in A<sup>2</sup>O process [J]. J Chem Ind Eng, 2005, 56(8): 1565 - 1570.

[2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[3] Lee S I, Weon S Y, Lee C W, et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern [J]. Chemosphere, 2003, 51(4): 265 - 71.

[4] 杨雪, 万春黎, 杜茂安, 等. 鸟粪石法同步回收发酵液中高质量浓度氮磷 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2013, 29(1): 36 - 39.



作者简介:韩博涛(1991 - ), 男, 陕西渭南人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理理论与技术。

E - mail: 275762409@ qq. com

收稿日期: 2016 - 11 - 12