

密级：

论文编号：

中国农业科学院

硕士学位论文

猪场废水厌氧除磷工艺研究

**Research of Anaerobic Phosphorus Removal Technics
of Piggery Wastewater**

硕士研究生：张颖

指导教师：邓良伟 副研究员

申请学位类别：工学硕士

专业：环境工程

研究方向：废弃物处理技术

培养单位：中国农业科学院沼气科学研究所

提交日期 2006 年 05 月

Secrecy: No.

Chinese Academy of Agricultural Sciences

Master Dissertation

Research of Anaerobic Phosphorus Removal Techniques of Piggery Wastewater

Ms. Candidate: Ying Zhang

Advisor: Liangwei Deng

Major: Environment Engineering

Specialty: The technology of
wastes treatment

Chinese Academy of Agricultural Sciences &
Biogas Scientific Research Institute of Chinese Academy of
Agricultural Sciences

5th 2006

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国农业科学院或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：

时间： 年 月 日

关于论文使用授权的声明

本人完全了解中国农业科学院有关保留、使用学位论文的规定，即：中国农业科学院有权保留递交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同意中国农业科学院可以用不同方式在不同媒体上发表、传播学位论文的全部或部分内容。

(保密的学位论文在解密后应遵守此协议)

论文作者签名：

时间： 年 月 日

导师签名：

时间： 年 月 日

论文评阅人、答辩委员名单

论文题目	猪场废水厌氧除磷工艺研究				
论文作者	张颖	指导教师	邓良伟	培养单位	沼气科学研究所

	姓名	职称职务	导师类别	单位	专业
评阅人					
答辩主席					
答辩委员					
答辩时间、地点					
记 录					

摘要

猪场废水含有大量氮和磷，由于造成水体富营养化的限制性物质主要是磷，因此有效地去除猪场废水中磷的意义更为重大。基于磷酸盐生物还原作用的厌氧生物除磷工艺，是一项尚待开发的新型除磷技术，在猪场废水分解中具有很高的应用价值。采用批式和连续厌氧消化试验观测了猪场废水分解过程中磷的去除效果，并对猪场废水分解的主要原因及影响因素等进行了研究。主要结果如下：

(1) 批式厌氧消化试验结果表明：猪场废水经过 6—9 天厌氧消化后，混合液和厌氧消化上清液总磷的去除率分别达到 38.1%，91.4%。

(2) 混合液灭菌和未灭菌的对比发酵试验表明：部分磷被微生物转化成了气态磷化合物而去除；同时，物理和化学作用对厌氧消化上清液总磷去除也有较大贡献，这三种作用对猪场废水分解过程中上清液磷去除的贡献率分别约为 35.7%，46.0% 和 18.3%。由于微生物的代谢作用，导致微环境发生变化，使得废水中的部分溶解性磷酸盐化学性地沉积于污泥上而从原水中除去，即生物具有诱导化学沉淀的辅助作用。

(3) 采用 NaOH 溶液对沼气中磷化氢进行吸收，在吸收液中检测到了 0.0860~0.436mg 的磷，而混合液磷减少了 96.7~136mg，吸收液中磷仅占混合液中被去除的磷的 0.889~3.21%，因此沼气中可能还含有磷化氢以外的其它气态磷化合物。

(4) 比较了初始 pH 为 5—9 的猪场废水分解效果，试验证明，厌氧消化 6 天后，初始 pH 为 7、8、9 的厌氧消化上清液除磷效果较好，初始 pH 为 5 的除磷效果差。

(5) 比较了不同污泥总磷负荷对除磷效果的影响，结果表明，在污泥磷负荷 15.4—92.5 mg TP/g MLSS • d 范围内，厌氧消化液总磷去除率均能达到 87% 以上。

(6) 比较了不同进水 COD/TP 比值对厌氧除磷的影响，结果表明，当进水 COD/TP 比值在 20~40 之间时，除磷率相对较高。

(7) 42 天连续厌氧消化试验表明：磷和有机物的去除率、沼气产量具有一致性。水力停留时间为 3 天、6 天和 9 天的反应器，厌氧消化液的磷和 COD 去除率都在 80% 以上。而水力停留时间为 1 天的反应器，磷和 COD 去除效果差，平均除磷率仅在 60% 左右，COD 去除率为 50% 左右，其处理效果差主要原因是有机负荷高，且反应体系长时间处于酸化阶段。

关键词：猪场废水，厌氧消化，除磷，气态磷化合物

Abstract

Piggery wastewater contains a lot of nitrogen and phosphorus. Nitrogen in water can be reinforced from air, so the restriction of water body eutrophication is mainly phosphorus. Thus, it is more significant to remove phosphorus from piggery wastewater. Anaerobic phosphate removal based on the biological reduction of phosphate to phosphine can be used to develop a new biotechnology of phosphate removal. Batch and continuous experiments were carried out to observe phosphorus removal from piggery wastewater in the process of anaerobic digestion. The reason for phosphorus removal and the influence factors were researched. The main achievements were as follows:

(1) The results of batch experiments indicated that after 6 ~ 9 days anaerobic digestion, the total phosphorus removal rate of mixed liquor and anaerobic supernatant were respectively 38.1% and 91.4%.

(2) Mixed liquor and that was out of biologic activity were used to anaerobic digestion experiments, the results indicated that a part of phosphate was removed by transforming into gaseous phosphate. In the same time, the contribution of phosphate removed by physical and chemic ways were also significant. The contribution proportion of biologic, physical and chemic effects were respectively 35.7%, 46.0% and 18.3%. Because of the metabolism of microb, the environment was changed and some resolvable phosphate in wastewater aggrated chemically. That is biology has the accessorial function of inducing chemic depositing.

(3) NaOH solution was used to absorb phosphine in biogas. There was $0.0860\sim0.436$ mg total phosphorus (TP) was detected in the absorption solution, and the TP in mixed liquor was reducted $96.7\sim136$ mg. The TP in absorption solution was only $0.889\sim3.21\%$ that of reducted TP in mixed liquor. Thus, there may be some other gaseous phosphate existing in biogas.

(4) The effect of phosphorus removal from wastewater under initial pH 5~9 was investigated. The results proved that, after 6 days' anaerobic digestion, the phosphorus removal rate of anaerobic supernatant under initial pH 7~9 was much higher than that of initial pH 5.

(5) The effect of different sludge charge to phosphorus removal was investigated. The results indicated that while the sludge charge was in the range of 15.4—92.5 mg TP/g MLSS • d, the TP removal rate of anaerobic supernatant may achieve to 87%.

(6) The effect of different COD/TP ratio to phosphorus removal was investigated. The results indicated that while the COD/TP ratio was in the range of 20 to 40, the phosphate removal rate was relatively high.

(7) The continuous experiments ran for 42 days. The results proved that the phosphorus and organic matter removal rates and biogas yield showed consistency. The TP and COD removal rate of HRT 3, HRT 6 and HRT 9 were above 80%. And for HRT 1, the TP removal rate was only 60%, COD removal rate was around 50%. The removal rates were so low ascribed to the high COD charge, and to the anaerobic system under acidification phase.

Key Words: piggery wastewater, anaerobic digestion, phosphorus removal, gaseous phosphate

目 录

第一章 绪 论	1
1. 1 引言	1
1. 2 国内外研究现状	1
1. 2. 1 化学除磷法	1
1. 2. 2. 生物除磷法	3
1. 3 研究的目的、意义和内容	8
1. 3. 1 研究的目的和意义	8
1. 3. 2 研究的内容	8
第二章 批式厌氧消化过程中磷的去除	9
2. 1 材料与方法	9
2. 1. 1 材料	9
2. 1. 2 实验操作	10
2. 1. 3 分析方法	10
2. 2 结果与讨论	11
2. 2. 1 猪场废水厌氧消化过程中厌氧消化液总磷 (TP) 的去除	11
2. 2. 2 厌氧消化上清液 TP 的去除与污泥总磷量变化的关系	11
2. 2. 3 厌氧消化过程中总磷的去除与碱吸收溶液中总磷浓度的关系	12
2. 3 结论	14
第三章 物理、化学及生物作用对厌氧除磷贡献的研究	15
3. 1 材料与方法	15
3. 1. 1 材料	15
3. 1. 2 试验方法	15
3. 1. 3 分析方法	16
3. 2 结果与讨论	16
3. 2. 1 微生物在猪场废水厌氧消化除磷过程中的作用	16
3. 2. 2 物理沉降作用对除磷作用的贡献	18
3. 2. 3 化学作用对除磷的贡献	19
3. 2. 4 生物、物理、化学作用对磷去除的贡献率	20
3. 3 结论	21
第四章 猪场废水厌氧除磷影响因素试验研究	22
4. 1 材料与方法	22
4. 1. 1 材料	22
4. 1. 2 试验方法	22
4. 2 试验分析	23
4. 2. 1 初始 pH 值对厌氧除磷的影响	23
4. 2. 2 污泥负荷对厌氧除磷的影响	25
4. 2. 3 COD/TP 比值对厌氧除磷的影响	26
4. 3. 结论	28

第五章 连续厌氧消化过程中磷的去除	29
5. 1 材料与方法	29
5. 1. 1 材料	29
5. 1. 2 试验操作	29
5. 1. 3 分析方法	30
5. 2 试验分析	30
5. 2. 1 不同水力停留时间对上清液除磷的影响	30
5. 2. 2 不同水力停留时间对厌氧生物除磷能力的影响	32
5. 2. 2 各反应器的污泥中与不同金属结合的活性磷 (MRP)	33
5. 3 结论	33
第六章 结论与讨论	35
6. 1 结论	35
6. 2 研究展望	36
参考文献	37
附录	40
表 录	40
List of Tables	41
图 录	42
List of Figures	43
致 谢	44
作者简历	45

第一章 绪论

1.1 引言

随着经济的快速发展，大中型集约化养殖场在为城乡居民提供丰富肉食品的同时，也产生了大量污染物。据统计，1999年我国畜禽粪便产生总量约为19亿吨，而我国各工业行业当年产生的工业固体废物为7.8亿吨，畜禽粪便产生量是工业固体废弃物的2.4倍。并且，畜禽粪便COD含量已达7118万吨，远远超过工业废水与生活废水COD排放量之和。据研究估计，我国畜禽粪便主要污染物COD、BOD、NH₃—N、TP、TN的流失量分别为797.31万吨、580.87万吨、155.88万吨、46.76万吨和407.14万吨（杨朝飞等，2002）。因此，从水体污染来看，畜禽养殖所造成的环境污染相当严重，若不加以治理，将对我国农村生态环境造成严重的影响，同时也影响畜禽养殖场的可持续发展。

由于以往只重视工业废水和生活污水污染的防治，忽视了畜禽养殖业污染问题，致使我国畜禽养殖场废水只有极小部分得到有效处理，绝大多数未经处理直接排放，给水环境造成了相当严重的危害（刘青松，2003）。在各类畜禽养殖污染中，猪场粪便污水的污染最为突出。猪场废水中除含有大量有机物、氨氮外，还含有较高浓度的磷。猪粪、猪尿的含磷量约为0.40%和0.12%（李宝林等，1997；王新谋，1997）。综合有关资料表明，猪场废水中总磷（TP）达100 mg/L~300 mg/L。规模化猪场废水已成为养殖场周围水体磷污染的主要来源。

废水中大量磷酸盐的存在是引起富营养化的主要原因之一。富营养化给自然水体（包括淡水和海水）造成了严重的负面影响，已成为当前重大的环境问题之一，引起了国内外的广泛关注。水中的氮可从空气中获得补充，所以造成湖泊富营养化的限制物质主要是磷。只有当水中磷的浓度很高时，起限制作用的才是氮（季俊杰等，2003）。由此可见，有效地去除废水中的磷意义更为重大。

1.2 国内外研究现状

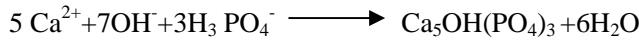
在以往的除磷工艺技术中，其原理都是把废水中的磷离子转化为固体部分而将磷除去。这部分固体可以是不可溶的盐沉淀、活性污泥中的微生物群体，或人工湿地中一定量的植物（Luz E. et al., 2004）。据此，以往采用的除磷方法主要有化学除磷法和生物除磷法。

1.2.1 化学除磷法

化学除磷法是将可溶性金属盐（钙盐、铁盐或铝盐）投加到污水中与磷酸盐反应生成不溶性的磷酸钙、磷酸铁、磷酸铝或磷酸镁沉淀物。常用的金属盐主要包括氯化钙、硫酸铝、铝酸钠、三氯化铁、二氯化铁、硫酸亚铁等。金属盐的投加量取决于进水中各种磷化合物的浓度、废水排放要求等。化学除磷系统的总除磷率可达到80%~90%（赵由才，2003）。

(1) 钙盐

化学法中投加的钙盐主要是石灰。磷酸盐与钙盐发生沉淀作用产生羟磷石灰 $[Ca_5OH(PO_4)_3]$ 沉淀物, 其反应过程:



沉淀作用主要取决于 pH 值。当 pH 值=9.0~10.5 时, 同时有碳酸钙和磷酸钙沉淀。与铝盐不同, 生成的磷酸钙沉淀会聚积在一起, 反应速度很慢, 特别是当 pH 值在 7 附近时尤其如此。在 pH 值较高的情况下, 废水中残留的可溶性磷含量很少。加入絮状 $Mg(OH)_2$ 有利于磷酸钙沉淀的去除和分离。

投加石灰除磷实际上是水的软化过程。石灰 $Ca(OH)_2$ 的投加量是由废水的硬度和碱度决定的, 而不是取决于含磷量。

石灰的投加包括 pH 控制以及必要的贮存和混合设备, 这些设备需要经常性的维护。通过石灰污泥的钙化可以重新回收利用, 由于投资和运行费用高, 石灰回收工艺仅适用于较大的处理厂。又由于投加石灰比投加其它金属盐的产泥量大, 其应用受到一定限制。

(2) 铝盐和铁盐

在适于微生物处理的 pH 值下, 铁盐和铝盐可以直接与废水中的磷酸盐作用, 产生磷酸盐沉淀; 或者在活性污泥法的曝气阶段, 通过加入化学絮凝剂, 使它们同时与正磷酸盐阴离子结合, 产生沉淀。因此, 铝盐或铁盐可以直接从生物反应器进口或是出口处加入。

用铝盐同磷酸盐反应, 其沉淀物为 $Al(OH)_3$ 和 $AlPO_4$ 的混合物, 且一般为无定型态而非晶体状。理论上, 用铝盐沉淀除磷, 废水中残留的磷含量是 pH 和 Al/P 的函数。当 pH 变化范围为 6.0~6.5 时, 去除每摩尔磷需要投加 1.5~3.0mol 的铝盐。如果水溶液呈碱性, 在加入明矾以前应降低 pH 值, 以减少 $Al(OH)_3$ 沉淀的产生。但加入明矾有时会增加水的浊度。

铁盐以 $FeSO_4$ 或是 $FeCl_3$ 的形式加入废水中, 投加量取决于溶解氧、pH 值、生物酶、硫和碳酸盐含量等。在生物处理过程中, 一般是除去每摩尔磷需要 1.5~3.0 摩尔的铁(以 Fe^{3+} 计), 其最适 pH 值为 5.0, 但对于常规生物处理而言此 pH 值过低。在 pH 值为中性的条件下, 沉淀作用可能产生胶状沉淀物, 需要有一种聚合盐, 使残留的总磷量最小。金属离子与磷的质量比随着出水中磷浓度的降低而升高。反应产生的沉淀物和污泥一起, 通过系统排放剩余污泥得以去除。其中主要的沉淀物是 $AlPO_4$ 和 $FePO_4$ 。

理论研究表明, $AlPO_4$ 的最小溶解 pH 值接近 6, 而 $FePO_4$ 的 pH 值接近 5。从理论上讲, 在最佳 pH 值附近, 加入的这些阳离子可以去除磷, 使总磷浓度达到 1mg/L 以下。

在实践中, 理论值与实际值往往不一致, 因此需要根据经验确定金属盐的最适投加量。金属盐的投加量通常都会超过根据 $AlPO_4$ 和 $FePO_4$ 溶度积计算出的化学需要量。某些因素使化学反应变得复杂, 从而增加了金属盐的投加量。一般而言, 金属盐投加量是其化学理论需要量的 1.5~2.5 倍。

(3) 镁盐

Mg^{2+} 与 NH_4^+ 和 PO_4^{2-} 可生成 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 。镁盐除了被应用于形成鸟粪石之外, 是最少用来沉淀磷的阳离子。该沉淀的生成有助于污泥消化从而使污泥稳定。将 $Mg(OH)_2$ 应用于厌氧污泥消化器, 可使悬浮固体及 COD 大量减少, 提高沼气产率, 并降低氮磷浓度。所要求的反应时间取决于最初的磷浓度以及 $Mg(OH)_2$ 的剂量 (Wu et al., 2001)。基于自发的

或非自发的鸟粪石的形成原理,加入镁盐去除污水中的氮和磷是最高效的。镁盐的母液来源于经过去除 NaCl 的海水,其内含有各种镁盐、硫酸盐、氯化物、溴化物和碘。当 pH 值提高到 10.5 时,氮和磷的去除率随之升高至 83% 和 97% (Shin and Lee, 1998)。

研究表明,在猪场废水批式厌氧发酵试验中,可利用镁盐与磷酸盐反应生成沉淀物 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 把磷除去。Wrigley 等 (1992) 在试验中发现,将 $MgSO_4$ 加入厌氧消化上清液后, pH 上升的同时, PO_4-P 的浓度随之下降,且连续厌氧消化试验过程中加入 $MgSO_4$,能使 PO_4-P 浓度从降至 1 mg/L 以下。利用该反应原理除磷的优点是,其副产物(包括 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $K_3Na(SO_4)_2$ 和 Na_3SO_4)可加工为很好的有机复合肥料。

但由于化学除磷工艺是消耗化学药剂并产生大量化学污泥,处理成本相当昂贵,在应用中受到相当大的限制。

1.2.2. 生物除磷法

污水生物除磷技术源于 20 世纪 60 年代 Srinath 等人在生产运行过程中观察到超量吸磷现象,通过基础性研究、生产性实验研究以及工程运行实践,生物除磷技术在理论和实践上都取得了重大突破。用生物法除磷可以通过两种独立的机制来完成:一是用悬浮生长的细胞和植物直接吸收磷;二是通过污水处理中的活性污泥微生物,如聚磷酸盐来提高磷的储存能力。目前,用于工程实践的生物除磷技术有人工湿地、厌氧/好氧交替工艺等。

(1) 人工湿地除磷

人工湿地是一种成本低、技术含量低的环境污染控制的工艺。从本质上说,人工湿地就是一个内部种植着植物的容器,主要是种植水生植物,但有时候也种植陆生植物。入流污水缓慢地、水平或垂直地从一端流到另一端,从而污水得到净化。植物的根,尤其是水生的大型植物,不管是浮出水面的还是沉入水中的植物,都起到一个巨大的生物过滤器的作用从而去除污水中的各种有机物。与此同时,残留在水中根部上面的微生物降解其它的污染物,这些污染物随后便被植物吸收掉。经过处理的污水通常排入自然水体或灌溉植物,而不需要进一步地处理。在一些人工湿地中,需要阶段性地更换植物。通常情况下,人工湿地不是专门设计用来去除如磷这样的营养物质的。因为它们只是间接地去除营养物质。用于人工湿地的一些植物及其除磷能力被列于表 1-1 中 (Luz E. et al., 2004)。

湿地具有较强的除磷能力,对于一种叫做 *Lemna gibba* 的大型植物的评估表明,漂浮的生物层对废水中营养物质的去除率能达到 75%。大型植物通过其自身的生长能够去除 52% 的磷;而相关的有机物和微生物则去除剩余部分的磷 (Korner and Vermaat, 1998)。

湿地对水中污染物(包括磷)的去除,能够通过使用吸附剂得到强化。吸附剂必须有高的磷吸附能力和足够的水力传导率。Farahbakhshazad 等 (2000) 在巴西一个上流式湿地系统的表层土中观察到了高效的磷去除,主要归因于有很大的表面吸附区。Mann (1997) 在一个实验室试验中,比较了几种物质对下水道出水的磷吸附能力(两层沙砾和沙岩用于构建的湿地,以及六种来自钢铁厂的副产物),结果显示,所有的钢厂副产物都比人工湿地的沙砾和沙岩吸附能力大。类似地, Johansson (1999) 在另一个试验中发现,水晶的鼓风熔炉渣表现出具有最高的磷吸附能力。各种各样物质的表现清楚地表明,构建湿地时,应仔细选

择填充材料 (Sakadevan and Bavor, 1998)。

利用人工湿地去除猪场废水中磷, 也有研究报道, 廖新伟和骆世明 (2002) 用香根草和风车草作为人工湿地植被, 研究其对猪场废水的氮磷去除效果。结果发现, 香根草湿地对 TP 的去除效果明显, 而风车草湿地效果差; 且两湿地对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率受污水停留时间和污水浓度影响较大。

表 1-1 人工湿地中一些类型的植物及其除磷能力

Table 1-1 The plant species grown in constructed wetlands and its capacity for phosphorus removal from wastewater

植物种类	废水类型	磷去除率
水葫芦 (<i>Eichhornia crassipes</i>)	未经处理或部分地经过处理的生活污水	8 mg/g dw
大型海藻 (<i>Gracilaria chilensis</i>)	受到养鱼或养牡蛎等影响的废水	少量
浮萍 (<i>Lemna gibba</i> (duckweed))	生活污水	63~99%
水蜡烛 (<i>Typha latifolia</i>)	腐败的池塘水	95%
莎草 (<i>Cyperus</i> sp.)	生活污水	39%
香蒲草(<i>Typha</i> sp.)、天胡荽(<i>Hydrocotyle</i> sp.)、水罂粟(<i>Hydrocleis</i> sp.), 以及梭鱼草(<i>Pontederia</i> sp.)等的混合体	生活污水	88%
芦苇 (<i>Phragmites australis</i>)	灌溉排出水或人工合成污水	65~90%
开卡芦 (<i>Phragmites karka</i>)	生活污水	69%
大水莞 (<i>Schoenoplectus validus</i>)	人工合成污水	>98%
灯心草(<i>Juncus effusus</i>), 水葱(<i>Scirpus validus</i>)以及水蜡烛(<i>Typha latifolia</i>)	经初级处理的生活污水	50~60%
万寿菊(African marigold), 薄荷(peppermint)	人工合成废水	>90%
瓜达鲁帕茨藻(<i>Najas guadalupensis</i>), 金鱼藻(<i>Ceratophyllum demersum</i>), 轮藻(<i>Chara</i> sp.)	农业污水	>99%

总之, 湿地系统对猪场的处理是可行的途径, 具有以下优势: 能够充分利用地形, 工程简单, 建设投资省; 能够实现污水资源化, 使污水处理与利用相结合; 污水处理能耗少, 维护方便, 成本低廉。但湿地也有其局限性, 比如: 占地面积大, 不宜在没有空闲土地的地方采用; 污水净化效果, 在很大程度上受季节、气温、光照等自然因素的控制; 防渗处理不当, 地下水可能受到污染; 容易散发臭气和滋生蚊蝇等 (郑兴灿和李亚新, 1998)。

(2) 厌氧/好氧交替除磷

厌氧/好氧交替除磷是目前生物除磷的主导方法, 其基本原理是: 在厌氧/好氧循环系统中, 聚磷微生物在厌氧条件下分解体内储存的聚磷并以正磷酸盐的形式释放; 在好氧条件下以高于释放的量吸收磷, 并产生富磷污泥, 最后以剩余污泥的形式排放从而达到除磷的目的 (刘瑾, 1995; 张晔, 2003)。厌氧/好氧交替除磷的主要工艺有: $\text{A}^2\text{/O}$ 工艺、氧化沟工艺、SBR 工艺、Phostrip 工艺及改良的 UTC 工艺等。

1) A²/O 工艺

A²/O 工艺是一种较好的生物除磷脱氮工艺，但也存在着一些问题。该工艺当脱氮效果好时，除磷效果则较差，反之亦然。即它很难同时取得好的脱氮除磷的效果（娄金生，1996）。

2) 氧化沟工艺

氧化沟工艺是通过曝气系统在反应器实现空间上厌氧/缺氧/好氧环境，为除磷创造条件（朱淑琴，1996）。氧化沟与其他工艺类别的差别不在于工艺概念和水质处理效果，而在于实现工艺概念的手段，即机械曝气设备及其布置方式所产生的特殊水力学流态、电子供体的供给方式及其时空分布。与采用扩散曝气方式的活性污泥法系统相比，采用机械曝气的氧化沟活性污泥系统具有设备和管理简单的优点，尤其适合于长泥龄系统、不设初沉池或污泥稳定性不需专门考虑的系统。但是，由于污泥龄长，投资和运行费用必然较高。

3) SBR 工艺

SBR 是一个间歇式的活性污泥系统，活性污泥的曝气、沉淀、出水排放和污泥回流均在同一池中完成，可通过双池或多池组合运行实现连续进出水。该工艺是通过曝气控制系统在反应器内实现时间上厌氧/缺氧/好氧环境，为聚磷菌有效释磷和聚磷过程创造条件，并通过排放富磷污泥实现除磷目的。SBR 工艺具有投资少，耐冲击负荷，污泥不易膨胀，能够有效地除磷脱氮的特点（季俊杰，2003）。

4) Phostrip 工艺

Phostrip 工艺通过在污泥回流系统中设置厌氧区进行生物除磷，并且与化学除磷法进行组合，可以达到很好的除磷效果 (TP≤1mg/L)。该工艺运行稳定，其受进水负荷波动、温度变化影响很小，另外，大部分磷以石灰污泥的形式沉淀去除，因此污泥的处理处置不像高磷剩余污泥那样复杂。与活性污泥曝气池内投加化学药剂沉淀磷的做法相比，该法所需的化学药剂量较少，成本也较低，这是因为石灰投加量与碱度有关，而与除磷量无关。但是该工艺对操作人员的技术水平要求较高，此外，石灰储存和预制备系统的问题也较多。

5) 改良的 UTC 工艺

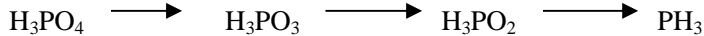
改良的 UTC 工艺将污泥回流到缺氧区而不是厌氧区，在缺氧区和厌氧区之间提供了第二套混合液回流，降低进入厌氧区的硝态氮负荷，使厌氧区的功能得到充分发挥。运行过程中缺氧区硝态氮浓度保持在相当低的水平，进入厌氧区的混合液回流硝态氮量得到相应的控制。该工艺最大的成就是排除了回流液中硝酸盐流入厌氧反应池对除磷的不利影响，从而提高了除磷效果。

尽管厌氧/好氧是目前普遍采用的生物除磷工艺，但是仍存在一些问题（张自杰，2002）：

- ① 好氧处理需要曝气，故其能耗较大，系统的建设成本、运行和管理费用较高；
- ② 曝气池首端有机污染物负荷不宜过高，否则易形成厌氧状态；
- ③ 好氧处理产生的剩余污泥量较大，且剩余污泥的处理比较繁琐。

(3) 厌氧除磷

以往，关于废水中磷去除的研究主要涉及到厌氧/好氧交替条件，极少考虑纯厌氧条件下磷的去除作用。近年来的研究表明，在有机物多但缺乏氧气的条件下，环境中的磷酸盐可以因微生物的作用而被还原。它与硝酸还原和硫酸还原作用相似，丁酸梭状芽孢杆菌和大肠埃希氏菌可引起这种转化，其过程大致如下：



随着气相色谱技术的运用,目前已确认一些无机磷(如:磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、次磷酸盐)和有机磷(卵磷脂、蛋白胨、酵母膏、鸡粪、骨粉等)能被厌氧微生物转化为磷化氢(王晓蓉等,2003)。因此,可望在厌氧条件下通过微生物作用将固相和水相中的有机磷和某些无机磷转化为气态磷化氢并释放,从而达到除磷目的。

厌氧除磷之所以受到关注,是因为它具有以下一些优点:

①废水厌氧处理工艺可以把环境保护、能源回收与生态良性循环结合起来,具有较好的环境与经济效益;

②厌氧废水处理技术是非常经济的技术,在废水处理成本上比好氧处理要便宜得多。因为它不需要曝气,故其能耗低,系统的建设成本、运行管理费用也很低;

③厌氧处理不但能源需求很少而且能产生大量的能源;

④厌氧废水处理设备负荷高,占地少。厌氧反应器容积负荷比好氧法要高得多,单位反应器容积的有机物去除量也因此要高得多;

⑤厌氧方法产生的剩余污泥量比好氧法少得多,且剩余污泥脱水性能好,浓缩时可不使用脱水剂,因此剩余污泥处理要容易得多;

⑥厌氧方法对营养物的需求量小。一般若以可生物降解的 COD (COD_{BD}) 计,好氧方法氮和磷的需求量为 $\text{COD}_{\text{BD}}:\text{N:P}=100:5:1$,而厌氧方法为 $(350\sim 500):5:1$ 。有机废水一般已含有一定量的氮和磷及多种微量元素,因此厌氧方法可以不添加或少添加营养盐;

⑦厌氧方法可处理高浓度的有机废水。当废水浓度较高时,不需要大量稀释水;

⑧厌氧系统规模灵活,可大可小,设备简单,易于制作,无需昂贵的设备(贺延龄,1998)。

厌氧除磷的探讨起源于磷的生物地球化学循环研究。长期以来,对于磷化氢在磷的生物地球化学循环中的作用,及其是否作为磷在水环境中的一种普遍存在形式一直存在争议。直到 Dévai 等人(1988)在污泥生物处理过程中首次发现污水处理厂磷循环中磷的损失达 30%—40%,并证实其中 25%—50%是以气态磷化氢的形式进入大气。随后, Gassmann 和 Schorn (1993)对海港表面沉积物进行检测,发现了磷化氢,并且观察到在含有痕量磷化氢的气样中总是存在甲烷。此后,磷化氢在磷的生物地球化学循环中的作用才逐渐引起研究者们的关注。

沉积物作为湖泊营养物质的蓄积库,沉积物磷的释放一直是国内外关注的热点,并取得许多极有价值的研究结果(王晓蓉等,2003)。随着磷化氢的分析方法和检测手段的改进, Dévai Istvan 和 Delaunes R D (1995)在路易斯安娜州的微碱性湿地和碱性湿地检测到了磷化氢的存在;刘季昂等在水稻田、水库检测到磷化氢(Liu et al., 1999); Gassmann G 等人(1994)在粪便底物中检测到了磷化氢,随后又利用氢氧化钠消解—GC/MS 法,在德国的 Hamburg 海港和 Bight 海域底层含有悬浮颗粒物的水中发现了磷化氢的存在,但是在去除悬浮颗粒物的水中没有发现磷化氢;俞志明和宋秀贤(2001)在我国胶州湾东北部沉积物中也检测出基质结合态磷化氢;牛晓君等人(2004)在已富营养化的太湖和南京乌龙潭中也检测到了磷化氢。由于磷化氢具有较强的还原性质,很容易转化成溶解态的磷酸盐。所以,从某种意义上讲,沉积物中的磷化氢可以看作是沉积态有机磷向溶解态磷酸盐转化的一种中间产

物。根据该假设, 磷化氢转化过程可简单表示如图 1-1:

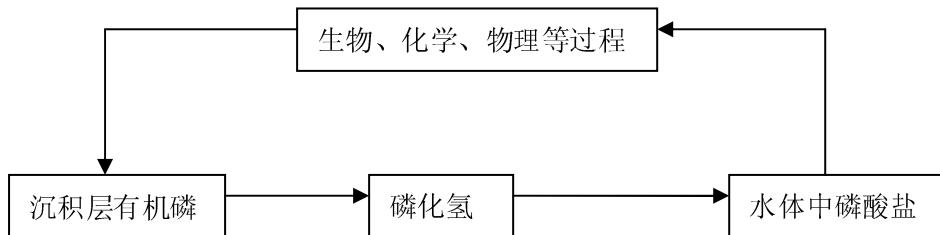


图 1-1 磷化氢转化过程示意图

Fig. 1-1 The transfer of phosphine

即沉积态的磷化物可以借助于磷化氢的转化与迁移, 由沉积物进入水体继续其生物地球化学循环过程。但至今研究均未涉及沉积物磷化氢的释放和转化问题。

有关磷化氢的产生机制, 目前较为普遍接受的观点认为, 磷化氢的释放现象是一个与微生物活动密切相关的过程, 磷化氢是某些厌氧菌分解有机磷化合物的结果。

现有研究表明, 沉积物中有机磷完全可能作为磷化氢的前体物, 在厌氧微生物的作用下, 发生 C—P 键的断裂, 被还原生成基体吸附态磷化氢吸附于沉积物中, 并在一定条件下不断向水体释放。许多文献均报道, 厌氧生境中的磷化氢主要与有机化合物有关 (俞志明等, 2001), 且有机磷只有在被降解后才能进一步被还原为磷化氢 (王晓蓉等, 2003)。有研究者对环境中磷化氢的源及厌氧条件下前体物的类型进行了研究 (曹海峰等, 2000), 但目前只能说明在一定的厌氧条件下, 某些含磷物质能够被微生物厌氧还原为磷化氢, 而产磷化氢的前体物仍未得到确认。

Jenkins 等人 (Jenkins et al., 2000) 的研究发现一些混合培养的厌氧微生物 (混合酸发酵菌和丁酸发酵菌) 和纯种微生物 (*Escherichia coli*, *Salmonella gallinarum*, *Salmonella arizonae* 和 *Clostridium sporogenes*, *Clostridium acetobutyricum*, *Clostridium cochliarium*) 均能在厌培养条件下产生磷化氢。此外, 影响磷化氢生成和释放的因素也受到了关注。迄今为止, 关于产磷化氢的形成机制仅限于能确认为微生物代谢的结果, 在影响磷化氢形成的因素和生物化学酶的磷酸盐还原、磷化氢形成机制方面还未见报道。

由于磷化氢容易从固相进入气相和水相, 并且在光、氧条件下, 极易氧化成磷酸盐, 所以该化合物的发现为磷元素在水圈中的循环机理以及磷的去除提出了新的思考。近年来, 有关厌氧条件下磷转化为磷化氢的现象已引起了废水处理研究者的关注。如: 郭夏丽等(2005)进行了厌氧除磷种源的筛选试验, 通过比较牛粪、猪粪、鸡粪以及来自两个不同污水处理厂的厌氧污泥的除磷能力后认为, 猪粪作种源的除磷效果最佳, 并指出猪粪可用作磷酸盐还原菌的原始种源, 而葡萄糖与蛋白胨较适于用作厌氧生物除磷的碳源与氮源。但是, 关于厌氧除磷技术的研究才刚刚起步, 对于猪场废水厌氧消化过程磷的去除, 还没有研究报道。因为猪场废水是一种高浓度有机废水, 往往采用厌氧消化工艺进行前处理, 因此, 研究猪场废水厌氧消化过程磷的去除及其影响因素, 提高厌氧除磷效果, 不仅可以增加厌氧消化过程的功能, 而且可以减轻后续处理除磷负担。

1.3 研究的目的、意义和内容

1.3.1 研究的目的和意义

猪场废水中存在大量磷酸盐,若直接排放将造成周边水体的磷污染和富营养化,故猪场废水排放之前必须进行磷的去除处理。但目前的除磷技术都存在种种难以克服的弊端。研究者已在厌氧生境中发现了磷化氢,以及厌氧微生物可将磷酸盐转化为磷化氢,该反应可用于厌氧生物除磷技术。目前国内外关于磷酸盐转化为磷化氢的报道主要集中在产生磷化氢的前体物及其影响因素等方面,将磷酸盐生物还原作用应用于废水除磷的报道很少,而对于猪场废水厌氧消化过程磷去除的研究还未见比较详细的研究报道。

本研究的主要目的在于弄清猪场废水厌氧除磷的主要原因及途径,并在此基础上研究除磷的影响因素,以提高厌氧消化过程磷的去除效果,可为建立猪场废水厌氧除磷新工艺奠定基础。

1.3.2 研究的内容

- (1) 猪场废水厌氧消化过程中磷的去除及原因;
 - 1) 厌氧过程磷的去除效果;
 - 2) 物理过程、化学过程以及生物学过程对厌氧过程磷去除的贡献。
- (2) 影响猪场废水厌氧消化过程中磷去除的相关因素;
 - 1) 厌氧消化时间对厌氧除磷的影响;
 - 2) 微生物作用对厌氧除磷的影响;
 - 3) 不同的初始 pH 值对厌氧生物除磷的影响;
 - 4) 污泥的有机物负荷对厌氧除磷的影响;
 - 5) COD/TP 比对厌氧除磷的影响。

第二章 批式厌氧消化过程中磷的去除

猪场废水中不仅含有高浓度有机物和氨氮，而且含有较高浓度的磷。猪场废水中磷浓度一般在 100 mg/L ~300 mg/L 之间，远远高于生活污水中磷含量(4~15mg/L)。对于磷的去除，主要有化学除磷法和生物除磷法。化学法除磷成本较高，限制了其应用。目前的生物法除磷主要是利用厌氧/好氧工艺将磷去除 (Shin and Lee, 1998; 张琳等, 1996)。但好氧条件的创造(如：曝气)也意味着动力的消耗，增加了处理成本。

近年来，研究者们对自然界气态磷化合物的研究为磷的去除提出了新的思考，可望在厌氧条件下通过微生物作用将固相和水相中的有机磷和某些无机磷转化为气态磷化氢并释放，从而达到除磷目的。

猪场废水是一种高浓度有机废水，往往采用厌氧消化工艺进行前处理，如果能利用这一过程同时去除有机物和磷，可为好氧后处理除磷减轻负荷。

本章主要研究了批式厌氧消化试验中猪场废水中磷的去除效果。

2.1 材料与方法

2.1.1 材料

猪场废水采自一家本地养殖场。取回的猪场废水用单层医用纱布过滤，以剔除其中较大杂质，过滤后的猪场废水水质见表 2-1。污泥为本实验室进行猪场废水厌氧消化试验的厌氧污泥。污泥呈黑色，粒径约 0.1~1 mm。污泥 SS 和 VSS 浓度分别为 60.4 g/L 和 45.3 g/L。实验前的污泥总磷 (TP) 浓度为 18.2mg TP/g 干污泥。

表 2-1 猪场原污水的化学性质

Table 2-1 Characters of the piggery wastewater

指标	原水	标准差	样本数
pH	7.24	0.332	6
SS (g/L)	8123	240	4
COD (mg/L)	11150	2991	10
BOD ₅ (mg/L)	6881	2224	6
TN (mg/L)	2128	83.4	4
NH ₃ -N(mg/L)	1065	106	4
TP (mg/L)	318	13.0	8
STP* (mg/L)	82.5	21.8	10
Total alkalinity (mg/L)	4574	552	6

* 溶解性总磷

2.1.2 实验操作

厌氧消化试验在发酵瓶、排水集气瓶和锥形瓶组成的批式发酵装置（如图 2-1）中进行。将厌氧污泥和猪场废水按 1:4 体积比混合，在充分混匀的条件下，分装于 8 个（分为 4 组，2 瓶一组）1000mL 发酵瓶中。另将厌氧污泥和自来水按 1:4 体积比混匀、分装于 2 个 1000mL 发酵瓶，作为对照。加塞后，产生的气体用橡胶软管引入装有 150mL 0.5mol/L NaOH 溶液的集气瓶（如图 2-1）。将 10 个发酵瓶置于水浴锅中恒温加热（35°C），每天定时记录沼气产量 1 次，并定时适度摇晃发酵瓶。于试验启动后的一段时间分别取出 1 组，测定经历不同发酵时间的厌氧消化液的 TP、STP、COD、pH、污泥量、污泥中 TP 量，以及收集液的 TP 浓度。

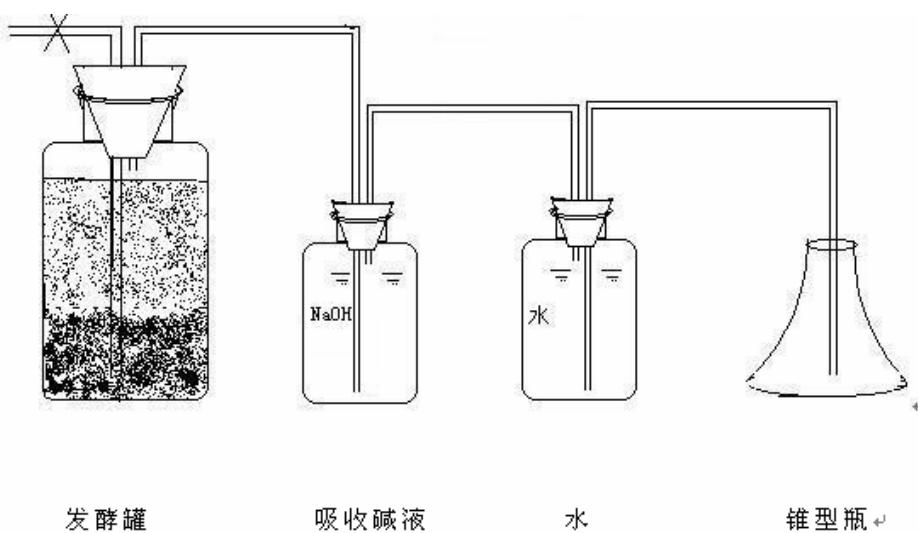


图 2-1 发酵试验装置

Fig. 2-1 The device for fermentation experiment

2.1.3 分析方法

pH 值采用 pH-2C 型精密酸度计（上海雷磁仪器厂）测定。废水中 SS, COD, BOD₅, TN, NH₃-N, TP 的测定参照水和废水监测分析方法（第四版）。

污泥量的测定采用重量法。

污泥中 TP 的测定：过硫酸钾消煮-钼锑抗分光光度法。

STP 的测定：将混合液在 3500rpm 条件下离心 20min 后（80-2 型离心机，上海云楼医用仪器公司），取上清液测 TP。

吸收液中 TP 的测定参照郭夏丽等（2005）：用 9M 硫酸调节吸收液的 pH 至 2.0，充氩气 5min 以驱除气态 H₂S（H₂S 浓度大于 2mg/L（以 S 计）时，对磷酸盐测定有干扰），然后用浓 NaOH 溶液回调 pH 至 3~10，从中取 25mL 用钼锑抗分光光度法进行测定。

2.2 结果与讨论

2.2.1 猪场废水厌氧消化过程中厌氧消化液总磷(TP)的去除

由图 2-2 可见, 随着厌氧消化时间的增加, 厌氧消化后的上清液中总磷(TP)浓度逐渐减少。厌氧消化第 1 天上清液的总磷(TP)去除速率最快, 第 2 至第 6 天 TP 浓度下降速率略有减慢。第 9 天上清液的 TP 浓度反而有所回升, 可能是因为污泥上浮的影响或者污泥中磷的溶出。为了消除固体物质对上清液总磷测定的影响, 测定了上清液中溶解性总磷(STP)。第 6 天前, STP 与 TP 浓度比较接近, 并且具有相同的变化趋势。但是, 第 9 天的 STP 浓度仍然继续降低, 说明在整个厌氧消化过程中上清液的磷是逐渐减少的。也说明第 9 天上清液 TP 浓度的回升是由污泥上浮颗粒引起的。与厌氧消化前(厌氧消化 0 天)上清液中总磷(TP)和溶解性总磷(STP)浓度相比, 经过 9 天厌氧消化, 总磷(TP)和溶解性总磷(STP)去除率分别达到 48.6% 和 58.3%。废水处理去除效率的评估一般是以进水(即原水)为基础, 如果从这个角度考虑, 也就是与猪场废水(进水)中总磷(TP)和溶解性总磷(STP)浓度相比, 经过 9 天的厌氧消化, TP、STP 的去除率分别为 91.4% 和 63.6%。说明厌氧消化过程对猪场废水中的磷有较好的去除效果。

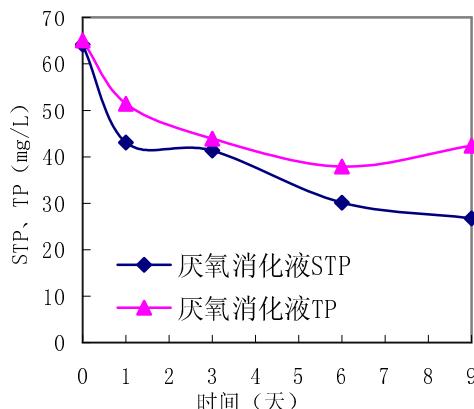


图 2-2 厌氧消化过程中上清液总磷(TP)和溶解性总磷(STP)浓度变化

Fig. 2-2 The variety of TP and STP concentration of supernate during fermentation process

2.2.2 厌氧消化上清液 TP 的去除与污泥总磷量变化的关系

考虑到厌氧消化上清液总磷的减少很可能是由于废水中的含磷固体颗粒沉降后带至污泥中, 从而上清液的磷得以去除, 而污泥中的磷增加。为了验证该假设, 测定了厌氧消化过程中混合液的污泥量以及污泥中 TP 浓度的变化。由图 2-3 可见, 厌氧消化过程中污泥中总磷浓度(以污泥干重为基础计算)随厌氧消化的时间而增加, 其增加的原因可能是微生物同化了部分有机磷, 另一个原因可能是磷与金属离子化学反应生成了沉淀物而沉降至污泥中。

而反应器内的污泥量则不断减少, 这主要是厌氧消化过程中有机物被微生物分解代谢所致。但从污泥中 TP 总量来看, 试验开始时反应器内污泥的总磷量为 447 mg, 9 天时为 432 mg, 仅减少了 3.4%, 说明污泥中总磷量变化不大。

综上可知, 厌氧消化上清液 TP 显著减少的同时, 污泥中 TP 总量变化不大。因此, 推测混合液中的磷很可能通过某种途径转移到了气相中。

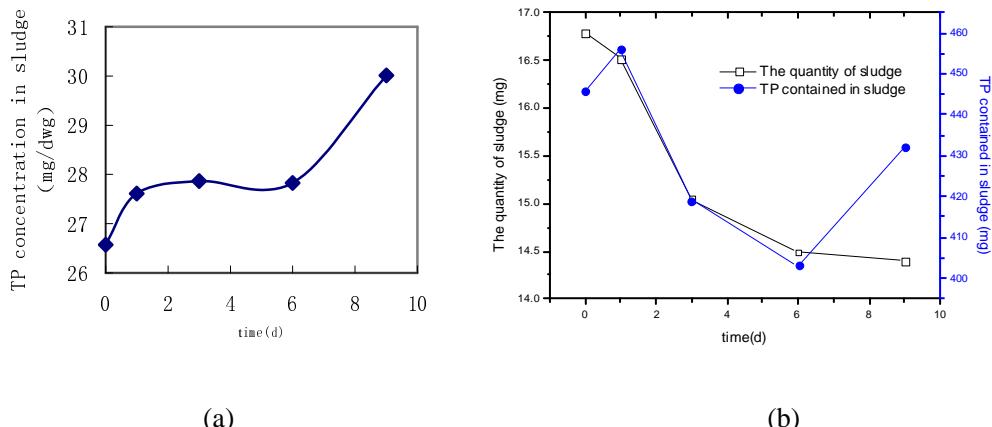


图 2-3 厌氧消化过程污泥量以及污泥中 TP 量的变化

(a) 污泥中 TP 浓度变化; (b) 污泥量以及污泥中 TP 总量的变化

Fig. 2-3 The variety of quantity of sludge and total phosphorus in sludge

(a) The variety of TP concentration of sludge;

(b) The variety of quantity of sludge and total phosphorus in sludge

2.2.3 厌氧消化过程中总磷的去除与碱吸收溶液中总磷浓度的关系

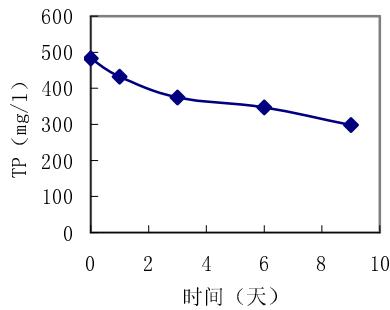


图2-4 厌氧消化过程中混合液总磷(TP)浓度变化

Fig. 2-4 The variety of TP of mixed liquor during fermentation process

当检测了厌氧污泥与厌氧消化液的混合液 (以下简称“混合液”) 的总磷浓度后, 发现厌氧消化过程中混合液的总磷减少了 15%~38% (图 2-4), 进一步证明了整个厌氧消化系统中磷通过某种气态化合物损失掉。同时, 也确证了猪场废水厌氧消化过程中磷的去除现象。

据文献报道, 在自然的厌氧生境中普遍存在污泥产生气态磷化氢的现象 (王晓蓉等,

2003)。由此很容易联想到猪场废水中的部分磷化合物在厌氧消化过程中,是否也会由厌氧微生物的代谢作用或者化学作用转化为 PH_3 气体,从而使厌氧系统的含磷量下降?为此,检测了收集液中TP浓度变化,结果见图2-5a、b。

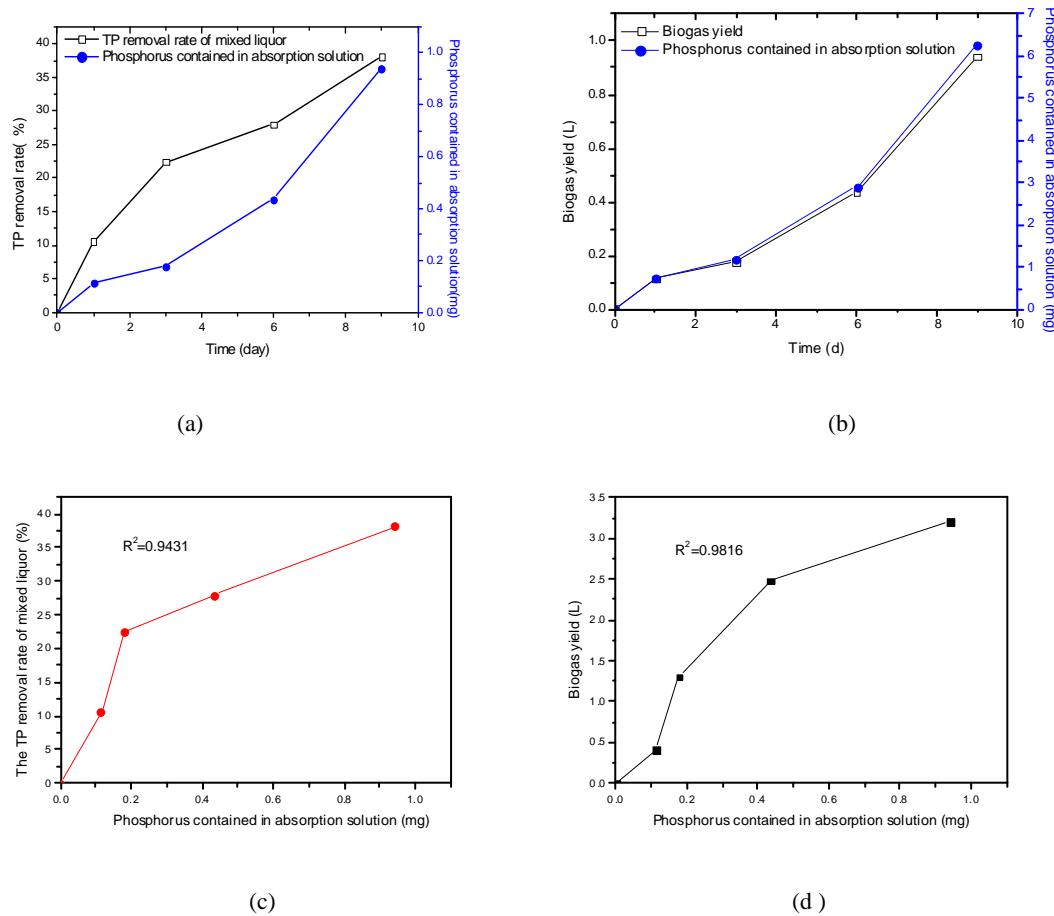


图 2-5 吸收液磷含量与混合液 TP 去除率及沼气产量的关系

(a) 吸收液中的磷与混合液 TP 去除率的关系; (b) 吸收液中的磷与沼气产量的关系

(c) 吸收液磷的含量与混合液 TP 去除率的相关性; (d) 吸收液磷的含量与沼气产量的相关性

Fig. 2-5 The relationship between phosphorus content in absorption solution and the TP removal rate of mixed liquor and biogas yield

- (a) The relationship between phosphorus content in absorption solution and the TP removal rate of mixed liquor; (b) The relationship between phosphorus content in absorption solution and biogas yield;
- (c) Correlation between phosphorus content in absorption solution and the TP removal rate of mixed liquor; (d) Correlation between phosphorus contained in absorption solution and biogas yield.

图2-4表明,第0天的混合液总磷浓度为483 mg/L,厌氧消化9天时降至299 mg/L,下降了38.1%。而收集液中TP浓度却不断升高(图2-5a、b),说明混合液中的一部分磷的確是以气体形式逸出了。并且,吸收液总磷的增加与混合液的TP去除率有较好的相关性, $R^2=0.9431$ (2-5c),说明在厌氧消化过程中,一部分磷被转化成磷化氢进入气相而被去除。图2-5d也表明,碱液吸收到的磷化氢的量与沼气产量成正相关($R^2=0.9816$),说明厌氧消化过

程中磷的转化与有机物去除和沼气生成密切相关。以厌氧消化 6 天为例, 吸收液中检测到了 0.0860~0.436mg 磷, 而混合液磷减少了 96.7~136mg, 仅占混合液中被去除的磷的 0.889~3.21%。在 Ding 等(2005)的实验中, 测得沼气中磷化氢占被去除的磷的 0.00002~0.001%。可见, 气相中被吸收到的磷占被去除了的磷的比例相当小, 那么混合液中的磷是否还会以其它磷化合物逸出还有待进一步的研究。

2.3 小结

在猪场废水批式厌氧消化过程中, 上清液、混合液中的总磷均减少。与原水相比, 厌氧消化 9 天, 上清液总磷的去除率能达到 91.4%, 混合液总磷的最大去除率可达 38.1%。吸收液总磷的增加与混合液的 TP 去除率有较好的相关性, 厌氧消化过程中磷的转化也与有机物去除和沼气生成密切相关。混合液经厌氧发酵后总磷量的减少, 表明厌氧消化过程中磷的去除存在着微生物对的磷化合物的转化作用。

第三章 物理、化学及生物作用对厌氧除磷贡献的研究

上清液 TP 浓度在厌氧消化过程中不断降低，并在一定厌氧消化时间内实现了较高的除磷效率。为了弄清厌氧消化上清液的磷究竟是通过哪些途径去除，在本章的试验中采用几种方法从不同角度分析了磷的去除原因，并测算了不同途径中对磷去除的贡献。以此为猪场废水厌氧除磷工艺优化奠定基础。

3.1 材料与方法

3.1.1 材料

本试验采用的猪场废水和厌氧污泥与前述试验的材料基本一致，原水各项水质指标见表 3-1。

表 3-1 猪场原污水的化学性质

Table 3-1. Characters of the piggery wastewater

指标	原水	标准差	样本数
pH	7.40	0.322	6
SS (g/L)	8180	485	6
COD (mg/L)	12090	114	4
BOD ₅ (mg/L)	7026	612	4
TN (mg/L)	2128	83.4	4
NH ₃ -N(mg/L)	1065	106	4
TP (mg/L)	302	2.83	4
Total alkalinity (mg/L)	4300	399	4

3.1.2 试验方法

(1) 将厌氧污泥和原水按 1:4 体积比混合均匀，平均分装于 8 个（分为 4 组，2 瓶一组）1000mL 发酵瓶中，其中两组用高压灭菌锅在 124°C~150°C 下灭菌 0.5h 后，与未灭菌的 2 组按 2.1.2 的试验操作方法进行试验，以研究微生物对磷的去除作用。

(2) 将原水密封并在 4°C 冰箱中静置，每 24h 取样一次，测定上清液 TP 浓度及 SS。另外，将废水和厌氧污泥按 4: 1 体积比混合，平均分装于若干 500mL 具塞广口瓶中，密封后静置于 4°C 冰箱中，每 24h 取样一次，测定上清液 TP 浓度及 SS。以考察物理过程对磷的去除作用，以及污泥对磷的吸附或化学沉淀作用。

3.1.3 分析方法

本试验采用的各种水质指标的分析方法同第2章2.1.3。

污泥中与不同金属键合的活性磷的测定 (Phosphorus fractionation of sludge): 污泥中活性磷的连续分馏参照 Fu 等 (2000)、Han 等 (2002) 和 Ding 等 (2005) 的方法步骤进行。先将污泥样品装入用酸洗后的离心管，在 $3000 \text{ rev min}^{-1}$ 下离心 20 min (80-2 型离心机，上海云楼医用仪器公司)，再将约 1 g 离心后的污泥根据表 3-2 (Fu *et al.*, 2000; Han *et al.*, 2002) 的步骤连续浸提。每次浸提后在 $3000 \text{ rev min}^{-1}$ 下离心 20 min，取上清液分析污泥中与不同金属结合的活性磷 (MRP)。所有浸提均做了 2 个平行样，MRP 的结果以污泥湿重为基础给出。

表 3-2 污泥样品中不同活性磷的连续浸提步骤

Table 3-2 Extraction scheme and fractional composition of reactive phosphorus in sludge samples

浸提方法 (Extraction medium)	浸提的磷 (Fraction acronym)	主要浸提物质的种类 (Main species)
用 H_2O 浸提 10 min	$\text{H}_2\text{O}-\text{RP}$	正磷酸盐
用 BD (0.11 M 连二硫酸钠) 在 40 °C 下浸提 30 min	BD-RP	还原可溶性磷 (RSP) (如: 与铁离子结合的磷化合物)
用 1.0 M NaOH 在室温下浸提 16 h	NaOH-RP	与铁结合的磷化合物 (Fe-P)
用 0.5 M HCl 在室温下浸提 24 h	HC1-RP	与钙、镁离子结合的磷化合物 (Ca, Mg-P)
用 1.0 M NaOH 在 85 °C 下浸提 24 h	NaOH-RP (85 °C)	难熔的磷化合物, 无机或有机聚合磷酸盐

STP 是混合液在 3500rpm 条件下离心 20min 后，取上清液测 TP。气态磷化合物的吸收液及浸提上清液的 TP 浓度的测定均采用钼锑抗分光光度法。

3.2 结果与讨论

3.2.1 微生物在猪场废水厌氧消化除磷过程中的作用

将灭菌和未灭菌的混合液进行对比发酵试验，结果见表 3-3。厌氧消化 6 天后，未灭菌的混合液，其总磷去除了 166 mg，去除率为 28.0%。而灭菌后的混合液在实验运行 6 天后，其总磷含量与 0 天时相差无几。可见无生物作用时，厌氧消化过程中混合液的磷几乎不能被去除。

由第二章的分析得知,猪场废水厌氧消化过程中,部分磷化合物可能被转化为磷化氢气体,并伴随沼气而释放。磷转化成磷化氢有两种可能途径,一种是化学作用,一种是生物作用。据文献报道,要通过化学作用将 PO_4^{3-} 还原成 PH_3 非常困难,因为没有一种磷的化合物可作为较好的氧化剂(尤其是在碱性溶液中),要还原 PO_4^{3-} 则需要很强的还原剂(NaBH_4) (Joris R. et al., 2001)。表 3-3 的数据表明,在灭菌后(即无生物作用、仅有可能存在物理和化学作用时),混合液的磷在厌氧消化过程中几乎不能被去除。这就排除了通过化学作用形成磷化氢对去除混合液中磷的贡献。因此,混合液总磷的去除是通过生物作用实现的,微生物将废水中磷转化成磷化合物(磷化氢)存在两种目的:有机物要么从减少的磷酸盐中得到能量,要么不得不投入能量以实现磷酸盐的减少(Joris R. et al., 2001)。这两种情况的共同点是,均能实现磷酸盐的减少和气态磷化合物的生成。而我们的实验结果也正是如此:即随着混合液总磷的减少,生成的磷化氢逐渐增多。目前的研究结果认为,磷化氢的释放现象是一个与微生物活动密切相关的过程,磷化氢是某些厌氧菌分解有机磷和无机磷化合物的结果。因此可以断定,是微生物的作用使混合液中的磷转化成了磷化氢而得以去除。

表 3-3 有无生物作用情况下混合液总磷浓度的变化

Table 3-3 The effect of biology on phosphorus removal from mixed liquor

n= 4, 单位: mg/L

厌氧消化时间(天)	未灭菌	灭菌
0	593	584
6	427	581

表 3-4 的数据表明,未灭菌的反应器内厌氧消化上清液的 TP 浓度随时间不断降低,经过 6 天厌氧消化,上清液 TP 去除了 57.3%。而灭菌后的厌氧消化上清液 TP 浓度却随时间而不断升高,主要是因为灭菌破坏了微生物细胞结构,使细胞中磷释放到溶液中。未灭菌的上清液 TP 去除率(57.3%)与混合液 TP 去除率(28.0%)存在较大差异,说明上清液磷的去除不仅仅是生物作用转化成磷化氢的结果,还存在其它作用:如物理沉降作用、化学沉淀作用。

表 3-4 生物作用对厌氧消化上清液 TP 去除的影响

Table 3-4 The effect of biology action on phosphorus removal

n= 4, 单位: mg/L

厌氧消化时间	0 天	1 天	2 天	4 天	6 天
未灭菌	100	72.0	49.5	43.1	42.7
灭菌	51.6	79.0	80.0	87.3	116

3.2.2 物理沉降作用对厌氧除磷的贡献

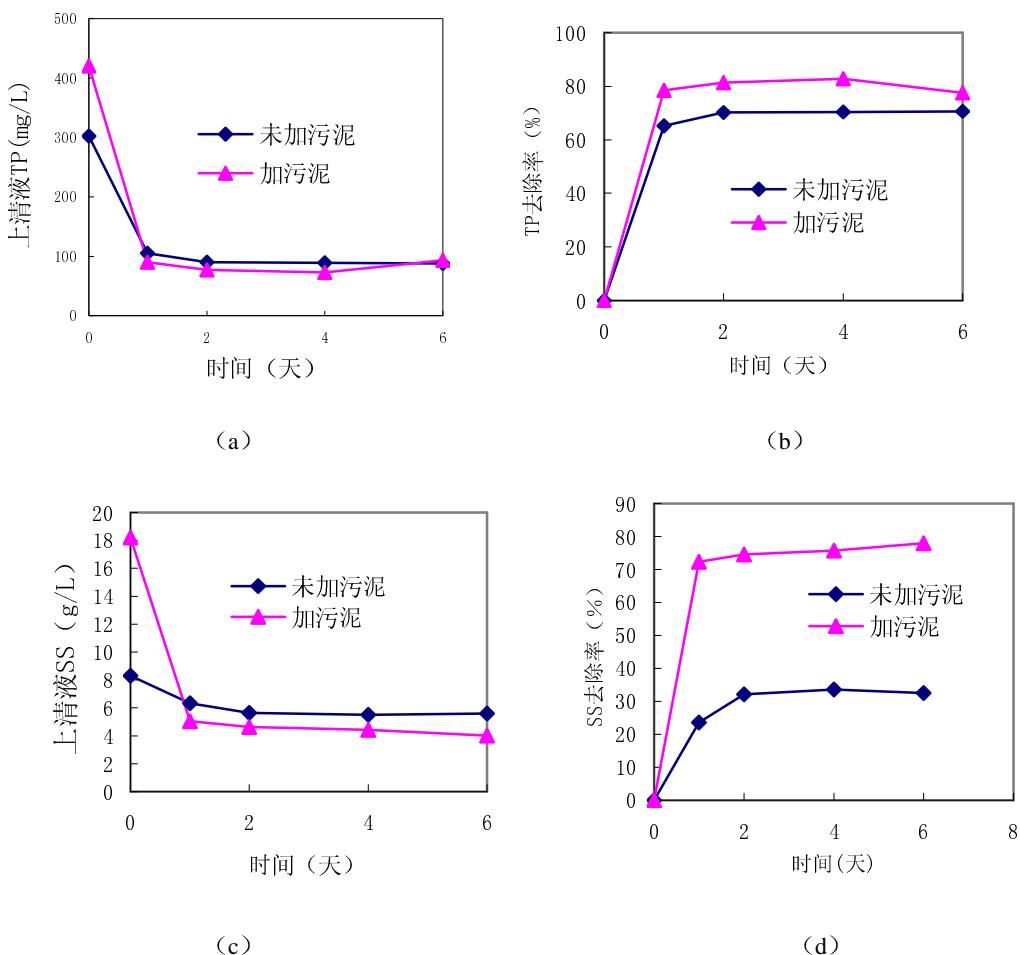


图 3-1 厌氧消化过程中物理作用对磷的去除

(a) 上清液 TP 浓度变化 (b) 上清液 TP 去除率

(c) 上清液 SS 值变化 (d) 上清液 SS 去除率

Fig. 3-1 Physical phosphorus removal during the anaerobic digestion process

(a) TP concentration of supernate (b) TP removal rate of supernate

(c) SS value of supernate (d) SS removal rate of supernate

厌氧消化过程中,为了考察悬浮颗粒的物理沉降引起的除磷作用,将原水在4°C冰箱中进行厌氧静置试验。采用低温条件试验,主要是为了抑制厌氧污泥微生物的活性,尽量减少除磷过程中的生物作用。测试结果(见图3-1)表明,上清液磷的去除与SS的去除曲线一致。SS的去除主要是物理沉降作用,说明物理沉降在磷的去除中也起着重要作用。第1天TP去除速率最快,上清液中65.2%的总磷得以去除。此后几天,上清液的总磷继续减少。第6天时,上清液总磷减少了214 mg,与原水相比较,去除率为70.7%,说明沉降作用对上清液中磷的去除作用十分明显。

从图3-1可见,加污泥后上清液SS去除率更高,相应地加污泥后除磷效果更好,去除率基本上高10%。其主要原因是污泥的吸附混凝作用使废水中的悬浮颗粒具有了更好的沉

降性能。

物理沉降作用只能去除固态的磷，最大去除量应是上清液 TP 与 STP 的差值。但实际上，被沉降的磷，特别是有机磷，还会随着微生物的厌氧消化而去除，因此，单纯的物理沉降作用对上清液磷的去除实际上应小于原水 TP 与原水 STP 的差值。

3.2.3 化学作用对厌氧除磷的贡献

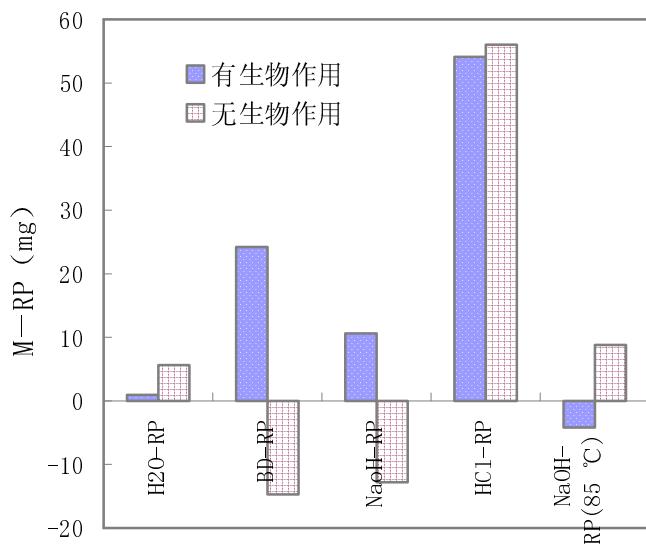


图 3-2 污泥中与金属结合的磷 (MRP)

Fig. 3-2 Phosphorus fractionation contained in sludge

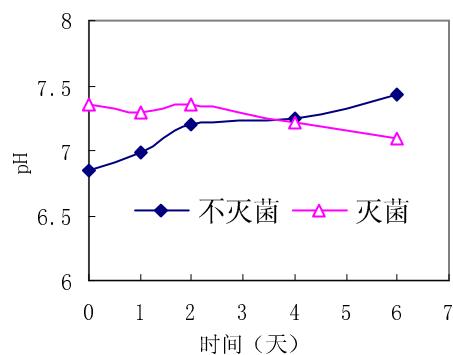


图 3-3 发酵过程中 pH 值的变化情况

Fig. 3-3 The variety of pH value during fermentation process

按表 3-2 的步骤对运行时长为 6 天的厌氧消化试验的污泥进行浸提。图 3-2 所示的是第 6 天的污泥中浸提所得 M-RP (与金属离子相结合的磷化合物) 的含量与 0 天污泥的相应 M-RP 含量的差值 (以污泥湿重为基础计算)。可见，试验运行 6 天，有、无生物作用的情况下，1 L 混合液中污泥的 Ca、Mg-RP (HCl-RP) 含量均大大增加：有生物作用和无生物

作用时增加率分别为 93.4% 和 50.5%。可见, 厌氧消化过程中化学反应生成磷酸盐沉淀对除磷的作用也比较显著。但是, 有生物作用时比无生物作用时高 42.9%, 主要因为混合液 pH 在有生物作用时不断升高, 在无生物作用时不断下降(见图 3-3, 其中的 0 天 pH 数据为混合液灭菌前/后的 pH 值)。BD-RP 和 NaOH-RP (室温) (主要为 Fe-RP 等还原可溶性磷) 在有生物作用时分别增加了 24.6 mg 和 10.6 mg (增加率 159% 和 56.1%), 无生物作用时减少了 14.7 mg 和 12.8 mg(减少率 34.3% 和 20.5%), 这很可能是由于混合液的 pH 增加促进了 Fe-RP 沉淀的形成。

在无生物作用的情况下, 污泥中的无机或有机聚合磷 (NaOH-RP, 85 °C), 增加了 8.8 mg, 增加率为 31.0%, 可能是因为悬浮的含磷颗粒沉降到污泥而未能被生物降解所致。NaOH-RP (85 °C) 在有生物作用时减少了 4.2 mg, 减少率 16.6%, 可能是因为微生物转化了部分无机或有机聚合磷。

3.2.4 生物、物理、化学作用对磷去除的贡献率

以厌氧消化 6 天为例, 初步估计的生物、物理、化学作用对磷去除的贡献率见表 3-5。

表 3-5 厌氧消化 6 天时生物、物理、化学作用对磷去除的贡献

Table 3-5 Biological, physical and chemical contribution to phosphorus removal by 6 days'

fermentation				单位: mg/L
作用	生物	化学	物理	
TP 变化	混合液 TP 变化	污泥中不溶性 TP 变化	物理沉降过程上清液 TP 变化	
0 天	593	117	302	
6 天	427	202	88	
磷的增减量	~ (-166)	~ (+85)	~ (-214)	
对除磷的贡献率	~35.7%	~18.3%	~46.0%	

从表 3-5 知, 生物、物理和化学作用对猪场废水厌氧消化过程中上清液磷去除的贡献率分别为~35.7%, ~46.0% 和~18.3%。可见, 物理沉降在除磷中起到的作用最大, 但它毕竟只能将颗粒状的磷从上清液中转移到污泥中。厌氧微生物的作用对除磷的贡献也很显著, 并且生物作用是真正的将反应体系中磷去除, 同时, 生物的新陈代谢活动使得环境条件改变(pH 增加)而有利于磷化合物沉淀的形成, 即生物具有诱导化学沉淀的辅助作用, 因而能够促进化学除磷。可以说, 微生物在猪场废水厌氧消化除磷过程中扮演了十分重要的角色, 但物理、化学和生物作用在除磷过程中的贡献不可忽视。

3.3 小结

通过从不同角度进行试验以分析和确证磷的去除原因,发现猪场废水厌氧消化过程中磷的去除是在物理作用、化学作用及生物作用的共同作用下实现的。即:含磷悬浮颗粒的物理沉降,污泥对悬浮颗粒的吸附混凝作用,钙、镁、铁等金属离子与磷化合物发生化学反应生成了磷酸钙、磷酸镁和磷酸铁等沉淀,以及厌氧微生物把废水中的有机磷和部分无机磷转化成气态磷化合物并释放,从而将原水中的磷除去。通过分析计算,物理、生物和化学作用对猪场废水厌氧消化过程上清液磷去除的贡献率分别为~46.0%,~35.7%和~18.3%。以此为基础,可以进一步优化三种作用的除磷条件及其相互关系,使其能更加充分地发挥各自在除磷中的作用,提高除磷效率。

第四章 猪场废水厌氧除磷影响因素试验研究

猪场废水厌氧生物除磷的效率主要取决于微生物的数量和活性，在微生物数量(污泥量)一定的情况下，厌氧除磷的效率则主要取决于微生物活性，影响微生物活性的主要因素是工艺条件(包括营养条件和环境条件)。足够数量的微生物还需要有较好的工艺条件加以配合，才能使其除磷能力充分表现出来。因此有必要研究猪场废水厌氧除磷的最佳发酵工艺条件，如营养需求、培养温度、pH 等，据此设计合理的发酵工艺，使发酵系统处于最佳的除磷条件下，才能取得优良的除磷效果。

此外，除磷效果与 COD/TP、BOD₅/TP 及 SBOD₅/TP 的值有关，同时它又随工艺不同而变化。

本实验的目的在于从 pH、污泥负荷、COD/TP 比等方面考察其对猪场废水厌氧除磷的影响，为开发猪场废水厌氧除磷工艺提供参数。

4.1 材料与方法

4.1.1 材料

本试验采用的厌氧污泥是本试验室培养的用于猪场废水厌氧发酵的污泥。猪场废水取自本地一家养猪场(与前述试验相同)。

4.1.2 试验方法

厌氧除磷影响因素的一系列试验中，与前述批式厌氧发酵试验相比较，改变了的初始条件有 pH 值、污泥负荷。

(1) pH 影响试验

将原水与厌氧污泥按 4:1(体积比)充分混匀，平均分装入 5 组(2 瓶为一组)1000 mL 发酵瓶中，用浓的 NaOH 溶液和 9 mol/L H₂SO₄ 分别调节混合液的 pH 至 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 和 9.0。加塞后，置于 35°C 水浴锅中进行厌氧消化。产生的气体用橡胶软管引入装有 150mL 0.5mol/L NaOH 溶液的集气瓶。发酵装置见图 2-1。试验运行 6 天，每天定时记录沼气产量，并定时适度摇晃发酵瓶。于发酵一定时间后，取样测定厌氧消化液的 TP、STP、COD、pH、NH₄⁺-N、污泥 TP 浓度，以及收集液的 TP 浓度。

(2) 污泥负荷影响试验

将厌氧污泥与原水按照 1:9, 2:8, 3:7 和 4:6 的体积比混合后分别装于 1000mL 发酵瓶中，连接发酵及集气装置(如图 3-1)，置于 35°C 水浴锅中进行发酵。混合液 MLSS 分别为：11366mg/L, 14487 mg/L, 20184 mg/L 和 24904 mg/L。厌氧消化 6 天，则混合液中污泥总磷负荷分别为 92.5 mg TP/g MLSS • d, 41.1 mg TP/g MLSS • d, 24.0 mg TP/g MLSS • d, 15.4 mg

TP/g MLSS • d; 有机负荷分别为 753 mg COD/g MLSS • d, 426 mg COD /g MLSS • d, 214 mg COD /g MLSS • d 和 116 mg COD /g MLSS • d。

(3) COD/TP 比影响试验

配水: 向厌氧消化液中加入若干克新鲜猪粪、 KH_2PO_4 或蔗糖, 控制所配得的溶液的 TP 浓度在 100mg/L 左右, 并使其 COD/TP 比值分别为 15、20、30、40 和 50。

将 800ml 配制的溶液与 200ml 污泥混合后, 分别装于 1000mL 发酵瓶中, 连接发酵及集气装置 (如图 3-1), 置于 35°C 水浴锅中进行发酵。试验运行 6 天, 每天定时记录沼气产量, 并定时适度摇晃发酵瓶。

于试验运行前、后测试混合液的 pH 值、TP 浓度, 以及上清液 TP 浓度等。

4. 2 结果与讨论

4. 2. 1 初始 pH 值对厌氧除磷的影响

反应体系 pH 与厌氧消化系统运行的关系极为密切, 对菌体的生长繁殖和产物积累的影响极大, 因此是一项重点监测的发酵参数。微生物生长和生物合成都有其最适和能够耐受的 pH 范围, 大多数细菌生长的最适 pH 范围在 6.3~7.5。

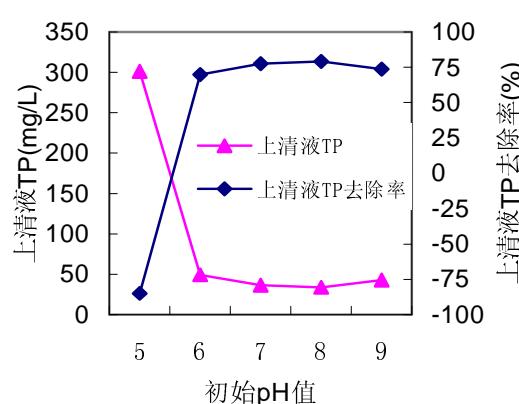


图 4-1 初始 pH 对厌氧消化上清液 TP 的影响

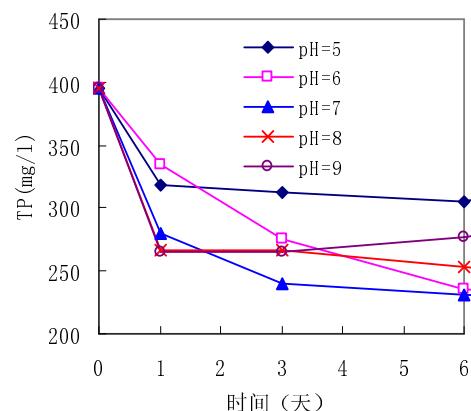


图 4-2 厌氧消化过程混合液 TP 浓度的变化

Fig. 4-1 Effect of initial pH on TP of supernate Fig. 4-2 TP concentration of mixed liquor during fermentation process

初始 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 的混合液, 厌氧消化 6 天后, 厌氧消化上清液的 TP 浓度见图 4-1。图 4-1 表明, 厌氧消化 6 天后, 除初始 pH 为 5.0 的上清液 TP 浓度升高了近两倍外, 其余上清液的 TP 都得到较大程度的去除。初始 pH 为 8.0 的混合液, 厌氧消化 6 天后上清液的总磷去除率最高, 达到 80.4%; 其次是初始 pH 为 7.0 和 9.0 的混合液, 厌氧消化上清液总磷分别去除了 77.7% 和 73.7%; 初始 pH 为 6.0 的厌氧消化上清液总磷去除率为 69.8%。初始 pH 影响厌氧除磷效果的主要原因在于: 一是, 当 pH 偏酸性时, 污泥中的

磷会大量释放到液相中(郑平等, 2004); 二是, pH 偏碱性, 有利于磷化合物与钙、镁、铁、铝等金属离子发生化学反应, 生成磷酸盐沉淀从而将磷除去; 三是, 产甲烷菌的最适生长 pH 范围为 6.8~7.5, 因此过酸过碱的环境都可能抑制厌氧发酵。因此初始 pH 为 8.0 的上清液总磷去除效率最高。试验中还发现, 在酸性环境下, 污泥中磷的释放很快。当用 9 mol/L H₂SO₄ 溶液调节混合液 pH 至 5.0 时, 取样离心测其溶解性总磷浓度, 测得的 STP 高达 319mg/L(比原水的 STP 高 241mg/L)。

初始 pH 7.0 与 pH 8.0 的混合液 TP 去除率最高, 达到了 40% 左右, pH 6.0 的总磷去除率居中, 去除了 35.9%。初始 pH 5.0 和 pH 9.0 的混合液, TP 去除效果最差, 总磷去除率分别为 23.0% 和 29.9%。

综合上清液和混合液 TP 去除情况, 建议在猪场废水厌氧除磷过程中 pH 应控制中性或略偏碱性的环境。

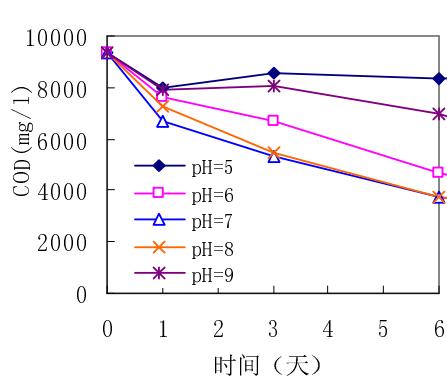


图 4-3 发酵过程中厌氧消化液的 COD 浓度变化

Fig. 4-3 COD concentration of supernate

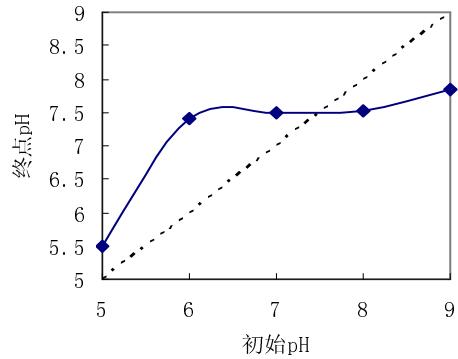


图 4-4 厌氧消化 6 天时混合液的 pH 值变化

Fig. 4-4 Ultimate solution pH of 6 days' fermentation

在 6 天的厌氧消化过程中, COD 浓度不断降低(图 4-3)。但初始 pH 5.0 和 9.0 的 COD 去除效果很差, 去除率仅为 10% 和 25%; 初始 pH 7.0 和 8.0 的 COD 去除效果最好, 去除率达 60%。由图 4-2 和图 4-3 可以看出, 混合液总磷的去除与有机物的去除有很大的相关性, 即 pH 5.0 和 9.0 的 COD 和 TP 去除效果都较差, 而其余三者的去除效果则较好。

把厌氧消化过程中磷去除与产沼气的情况(见图 4-5)结合起来看, 可发现初始 pH 6.0、7.0、8.0 的试验, 不仅总磷和有机物的去除效果较好, 它们的沼气气产量也比较多, 其中初始 pH 为 7.0 和 8.0 的产气量最多, 且它们的产气量在第三天时出现峰值。尽管初始 pH 9.0 的厌氧消化上清液磷的去除效果很好, 但有机物和混合液磷的去除效果不如前三者, 其上清液磷的去除主要与碱性环境下易形成磷化合物沉淀有关。随着厌氧消化的进行, 初始 pH 9.0 的反应器内, pH 值不断向中性 pH 靠近, 它的产气量也随着时间的增加有不断升高的趋势, 可以设想, 随着厌氧消化反应时间的延长, 该反应器内的有机物以及混合液总磷将随着 pH 条件的不断改善而得到更好的去除。初始 pH 5 的有机物和磷的去除效果都很差, 且产气量随着厌氧消化的进行而迅速下降, 到第三天时就基本不再产气, 这是由于 pH 呈酸性对厌氧消化细菌的活性产生了抑制, 反应器内的有机酸过高, 因此在发酵初期快速产气, 但一般这种情况下产的气体多为 CO₂ 而非甲烷。

Jenkins 等人 (2000) 对已知的 12 株菌株的纯培养物进行磷化氢检测, 发现其中的混合酸发酵菌 (*Escherichia coli*, *Salmonella gallinarum*, *Salmonella arizona*) 和溶剂发酵菌 (*Clostridium sporogenes*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium cochliarium*) 能够产生磷化氢。但是 Eismann 等人 (1997) 则发现甲烷的形成与磷化氢的形成的关系为线性关系:

$$\text{磷化氢形成量 (pL)} = 0.0195 \times \text{甲烷形成量 (mL)} + 10996 \quad (R^2 = 0.869)$$

认为磷化氢的释放与甲烷的生成紧密相关。本试验的结果也证实, 厌氧过程磷的去除与产甲烷密切相关, 而酸化不利于磷的去除。

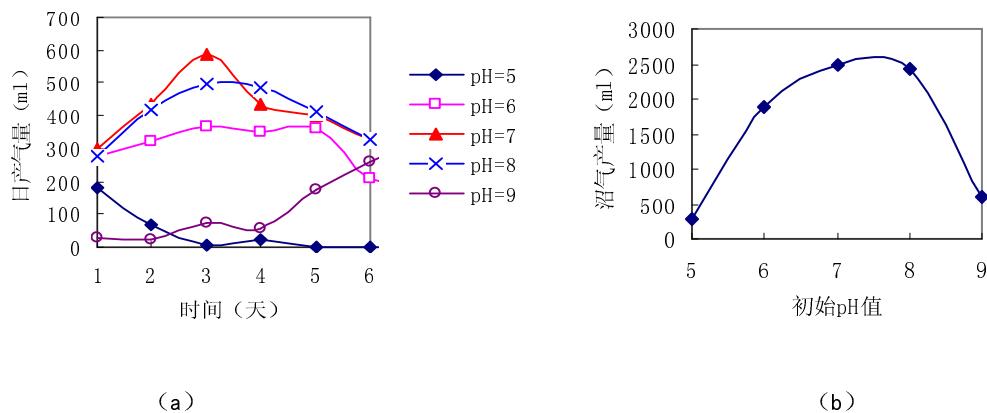


图 4-5 厌氧发酵过程的产沼气量

(a) 厌氧发酵过程日产气量 (b) 厌氧消化 6 天的累计产气量

Fig. 4-5 Biogas yield during fermentation process

(a) Biogas yield of each day during fermentation process

(b) Biogas yield of 6 days' fermentation

4.2.2 污泥负荷对厌氧除磷的影响

表 4-1 显示了不同污泥负荷的混合液厌氧消化 6 天时 COD、TP 的去除情况。由这四种不同浓度的混合液的配制方法容易看出, 污泥的磷负荷越高者, 有机物的负荷也越高。从厌氧消化液 TP 的去除来看, 污泥磷负荷从 15.4~92.5 mg TP/g MLSS 的除磷效果都比较好, 除磷率均能达到 87% 以上, 上清液 TP 去除有随着污泥负荷减少而增加的趋势, 其中污泥负荷为 24.0 mg TP/g MLSS 的除磷效果最佳。对于有机物的去除, 污泥负荷越小者, COD 去除率越高, 去除率最高者 (也是污泥负荷最低者) 能达 82.5%。然而, 经同样长时间的厌氧消化, 随着污泥负荷减少, 上清液 TP 去除率增加幅度大大低于 COD 去除率增加幅度。可能是厌氧消化上清液中的总磷浓度与污泥的总磷浓度之间存在一个动态平衡。当污泥中的总磷浓度与上清液总磷浓度相比, 处于“饥饿”或者“不饱和”状态时, 上清液的总磷就会源源不断地向厌氧污泥微生物供给, 直到达到动态平衡为止。反之, 当上清液的 TP 浓度与污泥相比, 处于“不饱和”状态, 那么污泥也会主动向厌氧消化液“提供”或者“输送”磷。因此, 当厌氧消化进行到一定程度的时候, 上清液和污泥中的总磷浓度会趋于动态平衡, 此后上清液中磷的去除便变得十分微弱和缓慢, 以至于如果继续发酵则几乎看不出进一步的除磷效果, 甚至达到与除磷相反的效果——上清液中的总磷浓度反而增加。对于这一推断, 由多次

的空白对照试验（见表 4-2）和厌氧消化 6 天的试验数据（见表 4-1）即可得到证实。空白对照试验是用自来水与厌氧污泥按 4:1 体积比混合，35℃下发酵数日，取厌氧消化上清液和污泥测总磷浓度。

表 4-1 不同污泥负荷的混合液厌氧消化 6 天时 COD、上清液 TP 的去除

Table 4-1 The removal of COD and TP from mixed liquor with different sludge concentration

污泥负荷 (mg TP/g MLSS)	上清液 TP (mg/L)	TP 去除率 (%)	n=4	
			上清液 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
原水	312	0	16453	0
92.5	40.7	87.0	8558	48.0
41.1	37.9	87.9	6178	62.5
24.0	26.4	91.5	4316	73.8
15.4	34.7	88.9	2882	82.5

表 4-2 空白对照试验的厌氧消化上清液与污泥 TP 浓度比较

Table 4-2 TP concentration of sludge and supernate in the control

厌氧消化时间	n=4			
	试验 I	试验 II	试验 III	试验 IV
0 天 (上清液 STP, mg/L)	0	0	0	0
6 天 (上清液 STP, mg/L)	46.9	48.4	51.5	61.4
0 天 (污泥 TP, mg TP/g SS)	22.1	13.4	18.8	16.2
6 天 (污泥 TP, mg TP/g SS)	10.1	11.4	15.7	15.2

由表 4-2 可知，试验开始时，由于上清液是采用的自来水，其中几乎不含磷，但与污泥混合并厌氧消化 6 天后，厌氧消化上清液中的磷增加，此时，污泥的磷浓度与初始值相比却不同程度地下降。这一现象，可能是因为污泥含磷颗粒上浮引起的，也可能是由于污泥中磷的释放，或者是因为固相（颗粒污泥）与液相（厌氧消化液）之间存在着总磷浓度的动态平衡所致。

此外，表 4-1 还表明，尽管厌氧消化液磷的去除率并不一定随着污泥负荷的减少而大幅度提高，但厌氧消化液 COD 的去除率却在一定程度上随着污泥负荷的减少而大幅度增加。因为 COD 的降解与污泥微生物的数量成正相关。一般微生物越多，有机物降解越快。

4.2.3 COD/TP 比值对厌氧除磷的影响

在生物除磷工艺中，进水碳源是个很重要的问题，它可为微生物的生存和繁殖提供营养

物质和能量来源。有人提出了生物除磷所需最少有机物的概念,这就引出了碳(有机物)限制污水和磷限制污水。碳限制污水是指水中有机物数量不足以去除所有磷,结果出水中磷浓度高,其浓度由相应进水中磷浓度和有机物浓度确定。磷限制污水是指污水中有机物含量大于除磷所需有机物数量,此时出水中磷浓度很低。所以当需要得到良好的出水水质时,原水水质属磷限制的污水是所期望的。

本试验通过采用厌氧消化液与新鲜猪粪、无机磷化合物或蔗糖配制不同 COD/TP 比值的进水,与污泥混合后进行厌氧消化,结果如表 4-3、图 4-6 所示,总的看来,厌氧消化 6 天后,混合液 TP 浓度与试验开始前相差不大,这很可能与混合液酸化有关(经过 6 天的厌氧消化,混合液 pH 有所下降)。进水的 COD/TP 比值在 20~40 之间时,厌氧消化上清液 TP 的去除率较高,能达到 50%左右; COD/TP 比值低于 20 或高于 40 时,除磷效果均较差。

表 4-3 厌氧消化过程中 COD/TP 比值对混合液 TP 及上清液 TP 的影响

Table 4-3 The influence of COD/TP to TP concentration of mixed liquor and supernatant

COD/TP	TP (mg/L)			
	0 天混合液	6 天混合液	进水	6 天上清液
15	154	155	100	72.0
20	205	182	100	46.6
30	206	203	100	53.7
40	213	199	100	51.0
50	221	226	100	72.0

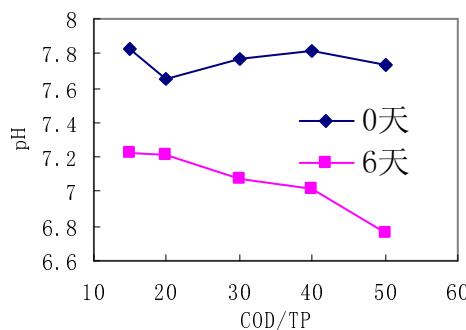


图 4-6 厌氧消化过程中 COD/TP 比值对混合液 pH 的影响

Fig. 4-6 The influence of COD/TP to pH of mixed liquor

可见,为了保证较高的磷去除率,厌氧除磷工艺中进水的 COD/TP 比值应控制在 20~40 之间。

4.3. 小结

通过 pH 影响试验发现, 厌氧消化一段时间后, 各反应器的 pH 都在向中性 pH 靠近, 这是微生物通过代谢活动不断调节 pH 的结果。初始 pH 为 6.0~8.0 的厌氧消化上清液和混合液的磷去除效果以及 COD 去除效果都较好, 产沼气也相对较多, 其中初始 pH 8 的上清液除磷率最高, 初始 pH 7 的混合液除磷率最高。尽管初始 pH 9 的厌氧消化上清液总磷去除效果与 pH 6、7、8 相当, 但其混合液总磷和有机物的去除效果却不如后三者, 产气量也相对较少。初始 pH 5 的磷和有机物去除效果都很差, 产气也很少, 说明混合液磷的去除与有机物去除产甲烷密切相关。

通过不同污泥负荷对厌氧除磷的影响试验得知, 从厌氧消化液 TP 的去除来看, 污泥负荷从 15.4~92.5 mg TP/g SS 的除磷效果都比较好, 除磷率均能达到 87% 以上。上清液 TP 去除有随着污泥负荷减少而增加的趋势, 但增加幅度大大低于 COD 去除率增加幅度。

由 COD/TP 比值对厌氧除磷的影响试验得知, 当进水 COD/TP 比值在 20~40 之间时, 除磷率相对较高。

第五章 连续厌氧消化过程中磷的去除

通过进行静态批式发酵试验, 对猪场废水厌氧消化过程中磷的去除情况有了初步结论。为了排除悬浮物物理沉降对磷去除的影响, 以及考察沉降后的悬浮物厌氧消化过程磷的释放, 以及使厌氧除磷更真实地反映工程实际运行情况。有必要研究连续厌氧消化过程中磷的去除。

5.1 材料与方法

5.1.1 材料

猪场废水取自本地一家养猪场, 取回的猪场废水用单层医用纱布过滤, 以剔除其中较大杂质, 过滤后的原水主要水质指标见表 5-1。采用的厌氧污泥是本试验室培养的用于猪场废水厌氧消化的污泥。污泥呈黑色, 粒径约 0.1~1 mm。

表 5-1 猪场废水的主要水质指标

Table 5-1. The main water quality index of the piggery wastewater

指 标	原 水	标 准 差	样 本 数
pH	7.24	0.142	6
COD (mg/L)	11467	866	6
TP (mg/L)	229	71.3	10

5.1.2 试验操作

表 5-2 各组反应器每天的进出料量及进出料次数

Table 5-2 The input and output of wastewater for each reactor everyday

反应器编号	水力停留时间 (天)	每次进、出料量 (ml)	每日进出料次数 (次)
1	1	333	3
2	3	111	3
3	6	83.3	2
4	9	55.6	2

本试验采用序批式的半连续厌氧消化。厌氧消化连续进、出水试验在图 2-1 所示的发酵装置中进行。实验启动时, 将厌氧污泥和猪场废水按 1:4 体积比混合, 充分混匀后, 分装于 8 个 (分为 4 组, 2 瓶一组) 1000mL 发酵瓶中, 采用表 5-2 进出料量使各组反应器水力停留时间分别为 1, 3, 6, 9 天。加塞后, 产生的气体用橡胶软管引入装有 300 mL 0.5mol/L NaOH 溶液的集气瓶, 在室温 (25~30 °C) 下进行发酵。每日记录产气量。每隔 2 至 3 天取

样测定厌氧出水的 TP 和 COD_c 浓度，并测定混合液的 pH 值。整个试验运行 42 天。

连续发酵试验结束时，污泥中与不同金属键合的活性磷（Phosphorus fractionation of sludge）的测定方法同前。

5.1.3 分析方法

本试验中废水各种指标和吸收液中 TP 的测定和分析方法同前。

5.2 结果与讨论

5.2.1 不同水力停留时间对上清液除磷的影响

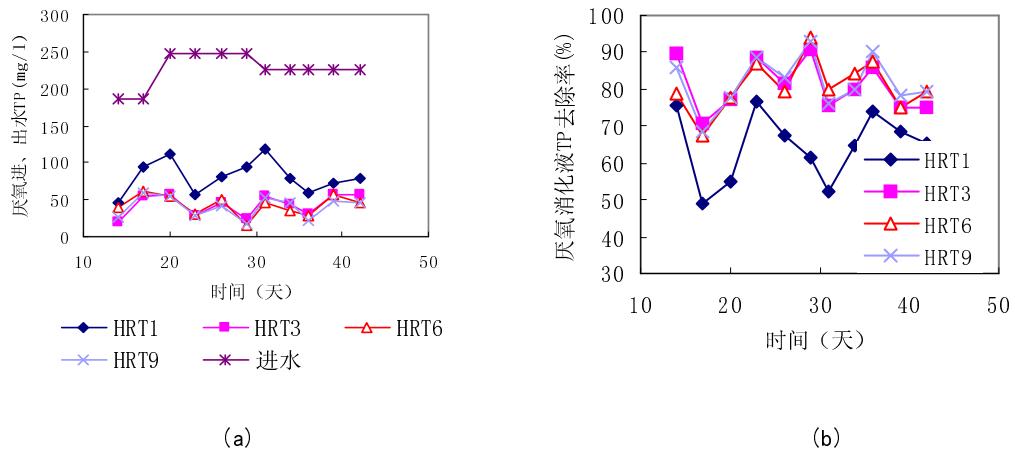


图 5-1 厌氧消化过程中厌氧消化上清液磷的去除

Fig. 5-1 TP concentration of anaerobic digested liquid and raw wastewater during the continuous anaerobic process

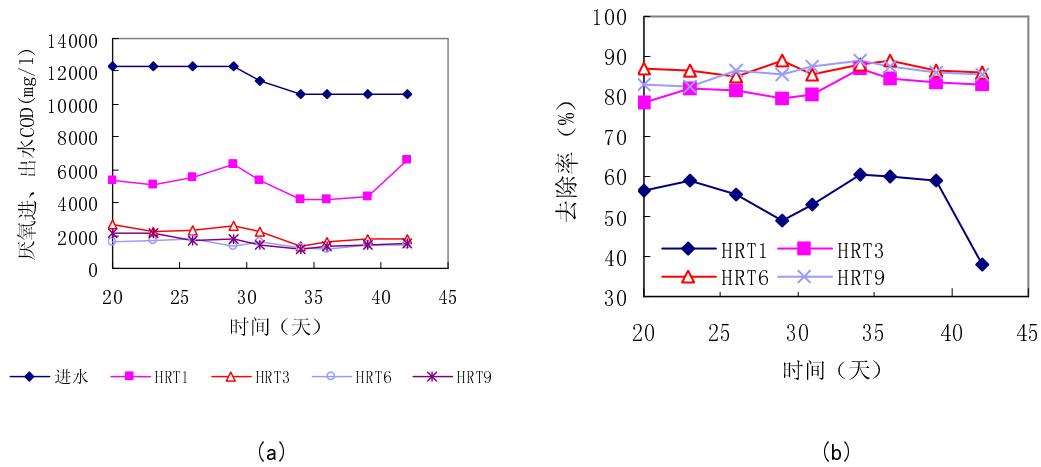


图 5-2 发酵过程中进出水的 COD 浓度及 COD 去除率

Fig. 5-2 COD concentration of influent and outfluent

猪场废水连续厌氧消化过程中,进水及厌氧出水的TP和COD去除情况如图5-1、图5-2所示。由图可见,在连续厌氧消化试验过程中,由于进水水质的波动,引起出水总磷浓度的起伏变化。自始至终,水力停留时间为1天的磷和有机物去除效果都明显不如其余三者。在进水TP浓度200~250mg/L的条件下,水力停留时间为3天、6天和9天的反应器的除磷能力接近,出水TP浓度基本上在50mg/L以下,除磷率达80%以上;出水COD浓度多在1200~2200mg/L之间,去除率达80~87%。而水力停留时间为1天的反应器,出水TP浓度基本上在50~120mg/L之间,除磷率45~75%;出水COD浓度多在4200~5200mg/L之间,去除率为50%左右。在进水COD浓度10000~12000mg/L的条件下,随着水力停留时间增加,COD去除率增加,出水COD浓度下降。水力停留时间1天的出水COD在5000~7000mg/L之间,去除率仅在40~60%,远不如其余三个水力停留时间COD去除率。说明TP的去除率与COD去除有一致性。

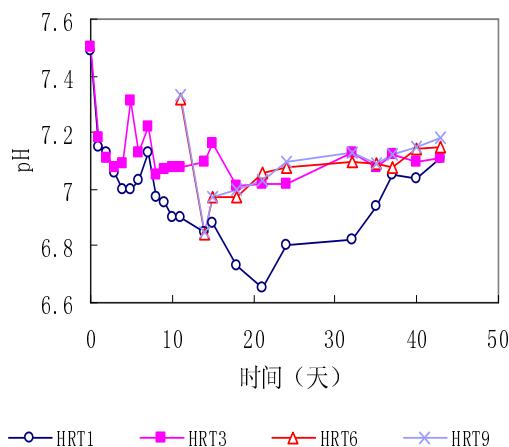


图5-3 发酵过程中pH值的变化

Fig. 5-3 The variety of pH value during the fermentation process

由图5-3可知,连续厌氧消化过程中,各反应器的pH范围由高到低依次为HRT9>HRT6>HRT3>HRT1,主要水力停留时间越长,有机物(特别是有机酸)分解越多,产生的碱度也越多。其中,HRT1的pH值多在6.6~7之间,且HRT1的厌氧出水TP浓度的波动幅度最大,出水水质最不稳定,反应器的有机物和磷的去除效果都较差,产沼气也相对较少(见表5-3)。这一方面是因为HRT1长时间处于酸化阶段,产甲烷阶段受到抑制,前面分析表明,厌氧生物除磷与产甲烷阶段密切相关。另一方面,pH越高,有利于磷化合物与钙、镁、铁、铝等金属离子发生化学反应,生成磷酸盐沉淀从而将磷除去。另外,水力负荷较大导致进水水质变化时带来的冲击负荷也大;而HRT3、HRT6和HRT9的对进水水质变化的缓冲能力相对更强,因此它们的出水水质也相对稳定。例如,在连续发酵第20~29天期间,进水TP浓度在整个发酵过程中是最高的,HRT3、HRT6和HRT9的厌氧出水的总磷浓度在此期间虽有波动,却没有明显高于进水磷浓度较低的时期,且它们在第29天时的去除率都达到了最高,分别为90.5%、94.0%和93.1%。可见,水力停留时间为3、6、9天的反应器对进水水质的变化具有较好的缓冲能力,只要进水含磷量没有超出反应器所能接纳的处理负荷的极限范围,

厌氧出水的含磷量就不会受到进水水质的太大影响。

5.2.2 不同水力停留时间对厌氧生物除磷能力的影响

因为连续进出料的条件下,混合液总磷很难反映磷是否被微生物作用去除。为了反映厌氧生物除磷(气态磷化合物的生成)情况,在连续发酵过程中测定了两天内各反应器的产沼气量及吸收液(0.5 mol/L NaOH溶液)的总磷含量(见表5-3)。表5-3中的数据是经统计分析后得到的平均值及其相应的标准差。

表5-3 连续2天内发酵产沼气量及吸收液中TP含量的均值及标准差

Table 5-3 Average and standard deviation of biogas yield and TP of absorber liquid in 2 days' anaerobic process

n=6					
样	本	HRT 1	HRT 3	HRT 6	HRT 9
沼气产量 (L/d)	均值 标准差	0.412 0.0431	1.15 0.108	0.630 0.0484	0.371 0.0990
吸收液 TP (mg)	均值 标准差	0.117 0.00658	0.434 0.0375	0.232 0.0212	0.269 0.124

在试验中发现, HRT 1 反应器中的污泥性状在试验运行一周后就已明显不如其它 3 组反应器(HRT 3、HRT 6 和 HRT 9), 主要表现在沉降性能变差、混合液 pH 值和降解有机物能力下降等方面。因此, 尽管 HRT1 的有机物负荷较大, 但产气量并不多。两天内产沼气最多的是 HRT 3 的反应器, 这是因为 HRT3 的有机物负荷较 HRT6 和 9 的大, 而且 pH 也处于合适微生物生长繁殖的最佳范围内; 尽管 HRT1 的有机物负荷最大, 但因其 pH 处于酸化阶段, 故微生物活性受到抑制, 产气较少。由于都是在相同的时间段内(2 天)产的沼气, 产气越多者, 产气速度必然越快。图 5-3 结果表明, 产气量越高, 吸收液中的 TP 越高。说明厌氧生物除磷并不是随水力停留时间的增加而增加, 也不是随 COD 的去除率的增加而增加, 而是随沼气产量的增加而增加, 进一步说明了厌氧生物除磷与产甲烷密切相关。

此外, 沼气中气态磷化合物的浓度可由下式算得:

$$\text{沼气中气态磷化合物的浓度(mg TP/L Biogas)} \approx \text{吸收液中的磷(mg) / 沼气量(L)}$$

由此, 可计算出水力停留时间为 1, 3, 6, 9 天的反应器所产沼气中气态磷化合物的浓度分别约为: 255 mg/m³, 379 mg/m³, 336 mg/m³ 和 346 mg/m³。有研究报道(Roels J. et al, 2002), 在沼气和厌氧培养基顶空气体中检测到的磷化氢的数量级仅为 ng-ug/m³。可见在猪场废水厌氧消化试验中, 沼气中气态磷化合物的浓度比研究报道的沼气中磷化氢的浓度高出 10³~10⁶ 倍。

5.2.3 各反应器的污泥中与不同金属结合的活性磷 (MRP)

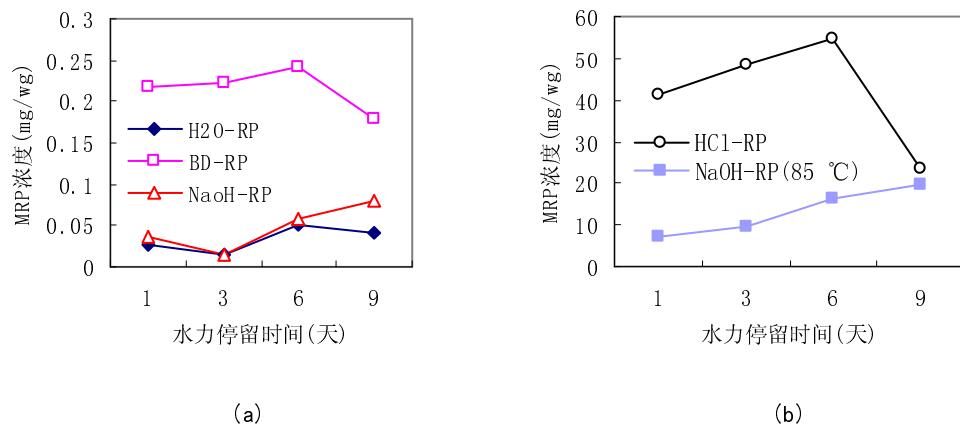


图 5-4 试验结束时的污泥与初始污泥中 MRP 的差值

Fig. 5-4 Differences of MRP between the initial sludge and the final sludge

图 5-4 所示的数据是连续消化试验结束和开始时的污泥中相应 MRP 的差。在 3.2.3 节中曾分析了批式厌氧消化 6 天污泥与初始污泥的 M-RP 差值比较：在微生物活性正常的情况下，Ca, Mg-RP (HCl-RP) 增加得最多，其次是还原可溶性磷和 Fe-RP [BD-RP、NaOH-RP (室温)]，无机或有机的聚合磷 [NaOH-RP (85 °C)] 在发酵过程中反而减少了。连续厌氧消化试验中，也出现了类似的情形：Ca, Mg-RP (HCl-RP) 增加得最多，还原可溶性磷 (BD-RP) 的增加多于 Fe-RP [NaOH-RP (室温)]；不同的是，无机或有机的聚合磷 [NaOH-RP (85 °C)] 并没有减少，反而增加了，并且增加量仅次于 Ca, Mg-RP (HCl-RP)。

与试验运行前的初始污泥相比，试验结束时的污泥中 Ca、Mg-RP (HCl-RP) 的大量增加，说明厌氧消化过程中化学反应生成磷酸盐沉淀的除磷作用十分显著。无机或有机的聚合磷 [NaOH-RP (85 °C)] 的增加，反映了污水中无机或有机聚合磷沉积于污泥中。污泥中无机或有机的聚合磷的增加量依次为：HRT 1 < HRT 3 < HRT 6 < HRT 9。

5.3 小结

随着水力停留时间增加，COD 去除率增加，pH 升高，磷的去除率也增加。与进水相比，水力停留时间为 3 天、6 天和 9 天的反应器在连续厌氧消化试验过程中，磷和有机物的去除效果均较好，且平均除磷率都在 80% 以上。而水力停留时间为 1 天的反应器，磷和有机物去除效果差，平均除磷率仅在 60% 左右，且出水水质不稳定。

厌氧生物除磷并不是随水力停留时间的增加而增加，也不是随 COD 的去除率的增加而增加，而是随沼气产量的增加而增加，进一步说明了厌氧生物除磷与产甲烷密切相关。

对污泥进行浸提后发现，连续发酵一定时间后，污泥中的 Ca、Mg-RP 显著增加，说明厌氧消化过程中化学反应生成磷酸盐沉淀的除磷作用十分显著。水力停留时间越长，污泥中无机或有机聚合磷的增加量越大。

综上,由于在工程实践中应考虑到工程的建设成本和造价,力求减少水力负荷的同时又要取得良好的处理效果,因此,若把磷和有机物的去除、以及水力负荷综合起来考虑,猪场厌氧消化时间应控制在沼气产气速率较大的水力停留最为合适,即 HRT 3~6 天左右。

第六章 结论

6.1 结论

(1) 猪场废水厌氧除磷的原因

猪场废水厌氧消化试验过程中, 观测到厌氧消化上清液及其与污泥组成的混合液的磷被去除的现象。关于厌氧除磷原因的分析如下:

1) 实验证明, 厌氧消化上清液磷的去除的原因主要有: 部分磷被厌氧微生物转化成气态磷化合物逸出; 不易被生物降解的含磷颗粒沉降至污泥中, 部分磷酸根与混合液中的金属离子结合生成化学沉淀而从上清液中沉降。

2) 通过灭菌和不灭菌的混合液的对比厌氧消化试验, 证明了混合液中磷的去除的生物学本质。在有机物的生物转化成甲烷的过程中, 混合液的磷主要是在微生物的作用下转化为气态磷化合物而随沼气一起释放掉了。

3) 通过检测污泥中与金属结合的磷, 发现厌氧消化一段时间后, 污泥中 Ca-RP, Mg-RP 和 Fe-RP 显著增加, 说明厌氧消化过程中化学反应生成磷酸盐沉淀对除磷的作用也比较显著。

经测算得知, 生物、物理和化学作用对猪场废水厌氧消化过程中上清液磷去除的贡献率分别为~46.0%, ~35.7% 和~18.3%。可见, 物理沉降在除磷中起到的作用最大, 但它毕竟只能将颗粒状的磷从原水中移走。厌氧微生物的作用对除磷的贡献也很显著, 并且生物作用是真正的将反应体系中磷去除。再有, 生物的新陈代谢活动使得环境条件有利于磷化合物沉淀的形成, 即生物具有诱导化学沉淀的辅助作用, 因而能够促进化学和物理作用除磷。可以说, 微生物在猪场废水厌氧消化除磷过程中扮演了十分重要的角色, 但物理、化学作用也十分显著。

(2) 环境条件对厌氧除磷的影响

试验结果表明, 厌氧消化一段时间后, 各反应器的 pH 都在向中性 pH 靠近。初始 pH 为 6.0~8.0 的厌氧消化上清液和混合液的磷去除效果以及有机物去除效果都较好, 其中初始 pH 8.0 的上清液除磷率最高, 初始 pH 7 的混合液除磷率最高。尽管初始 pH 9.0 的厌氧消化上清液总磷去除效果与 pH 6.0、7.0、8.0 相当, 但其混合液总磷和有机物的去除效果却不如后三者好。初始 pH 5 的磷和有机物去除效果都很差, 产气也很少, 且厌氧消化的第 3 天即停止了产气。进一步说明了混合液磷的去除与有机物去除、沼气产生相关。

通过不同污泥负荷对厌氧除磷的影响试验得知, 从厌氧消化液 TP 的去除来看, 污泥负荷从 15.4~92.5 mg TP/g MLSS 的除磷效果都比较好, 除磷率均能达到 87% 以上。随着污泥负荷的减少, 磷去除有增加的趋势, 但不如 COD 去除率增加明显。

不同的进水 COD/TP 比值对厌氧除磷也有影响。试验表明, 进水 COD/TP 比值在 20~40 之间时, 除磷率相对较高。

(3) 连续厌氧消化过程的除磷

随着水力停留时间增加, COD 去除率增加, pH 升高, 磷的去除率也增加。水力停留时间为 3 天、6 天和 9 天的反应器的磷和有机物的去除效果均较好, 且平均除磷率都在 80% 以上。而水力停留时间为 1 天的反应器, 磷和有机物去除效果差, 平均除磷率仅在 60% 左右, 且出水水质不稳定。HRT1 的处理效果差主要因为水力负荷太大, 导致 pH 长时间地处于酸化阶段, 而厌氧除磷仅在中性和略偏碱性的环境条件下效果较好。

厌氧生物除磷并不是随水力停留时间的增加而增加, 也不是随 COD 的去除率的增加而增加, 而是随沼气产量的增加而增加, 进一步说明了厌氧生物除磷与产甲烷密切相关。

通过测定污泥中与金属离子结合的磷发现, 连续发酵一定时间后, 污泥中的 Ca、Mg-RP 显著增加, 说明厌氧消化过程中化学反应生成磷酸盐沉淀的除磷作用十分显著。水力停留时间越长, 污泥中无机或有机聚合磷的增加量越大。

综上分析, 猪场废水厌氧消化过程磷的去除是生物、物理和化学三种作用的结果, 在工程上应该尽量满足三种除磷作用的工艺条件。由于在工程实践中应考虑到工程的建设成本和造价, 力求减少水力负荷的同时又要取得良好的处理效果, 因此, 若把厌氧生物除磷和有机物的去除、以及水力负荷综合起来考虑, 猪场厌氧消化时间应控制在沼气产气速率最大的水力停留时间最为合适, 即 HRT 3 天左右。从物理作用除磷的角度考虑, 应尽量减少出水的悬浮物(SS), 也就是设计良好的厌氧出水沉淀装置。从化学除磷的角度考虑, 应维持反应体系较高的 pH, 必要时添加金属离子。

6.2 研究展望

厌氧生物除磷技术是一项值得开发的废水生物处理技术, 其研究才刚刚起步, 因此还有许多方面有待深入研究。

1) 去除的磷与吸收液磷不平衡的问题。

在猪场废水厌氧消化试验中, 吸收液中的磷仅占混合液被去除磷的 0.889~3.21%, 且沼气中气态磷化合物的浓度比报道的沼气中磷化氢的浓度高出 $10^3\sim10^6$ 倍, 因此沼气中可能还含有磷化氢以外的其它气态磷化合物, 或者是磷酸盐还原的中间产物。但目前, 还没能建立较好的分析方法以确认磷酸盐还原的中间产物。日本学者 Tsubota 在研究水淹土磷酸盐还原特性时, 用纸层析法检测到亚磷酸盐和次亚磷酸盐, 但未能证实这是磷酸盐还原产物还是磷化氢的氧化产物, 故亚磷酸盐和次亚磷酸盐是否是磷酸盐还原的中间产物, 还受到质疑。

因此, 对于沼气中是否还含有磷化氢以外的气态磷化合物、以及沼气中是否存在磷酸盐还原的中间产物, 还有待进一步研究。

2) 机理研究。

本论文已证明猪场废水厌氧除磷是通过物理、化学和生物作用的共同作用而实现。但厌氧除磷的机理还有待探明。

参考文献

- 1 曹海峰, 刘季昂, 庄亚辉, 环境中磷化氢的源及厌氧条件下前体物类型的研究. 中国科学 (B辑), 2000, 30 (1): 63-68
- 2 国家环境保护总局自然生态保护司, 全国规模化畜禽养殖业污染情况调查及防治对策. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- 3 郭夏丽, 郑平, 接种物对磷酸盐的厌氧转化作用. 浙江大学学报, 2005, 31 (1): 88-91
- 4 郭夏丽, 郑平, 梅玲玲, 厌氧除磷种源的筛选与厌氧除磷条件的研究. 环境科学学报, 2005, 25(2): 238-241
- 5 贺延龄, 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 6 季俊杰, 王美东, 葛丽英, 污水生物脱氮除磷技术研究进展. 四川环境, 2003, 22 (4): 38-40
- 7 李宝林, 王凯军, 申立贤, 大型集约化猪场猪粪尿问题研究综述及建议. 农村能源, 1997, 4: 27-29
- 8 廖新娣, 骆世明, 香根草和风车草人工湿地对猪场废水氮磷处理效果的研究. 应用生态学报, 2002, 13 (6) :719-722
- 9 廖新娣, 骆世明, 人工湿地对猪场废水有机物处理效果的研究. 应用生态学报, 2002, 13 (1) :113-117
- 10 刘瑾, 高廷耀, 生物除磷机理的研究. 同济大学学报, 1995, 23 (4) :387-392
- 11 刘青松主编, 农村环境保护. 北京: 中国环境科学出版社, 2003
- 12 娄金生, A^2/O 生物脱氮除磷工艺的探讨. 中南工学院学报, 1996, 10 (2): 36-41
- 13 牛晓君, 耿金菊, 马宏瑞, 富营养浅水湖泊中新发现的磷化氢. 中国环境科学, 2004, 24 (1): 85-88
- 14 王晓蓉, 丁丽丽, 牛晓君, 磷化氢在湖泊磷生物地球化学循环中的作用. 环境化学, 2003, 22 (5): 485-489
- 15 王新谋, 家畜粪便学. 上海: 上海交通大学出版社, 1997
- 16 吴创之, 马隆龙, 生物质能现代化利用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003, 23-25
- 17 俞志明, 宋秀贤, 基质结合态磷化氢: 胶州湾沉积物中新发现的一种磷化物存在形式. 科学通报, 2002, 47 (20): 1596-1599
- 18 张晔, 生物除磷机理及其影响因素分析. 唐山学院学报, 2003, 16 (1): 24-26
- 19 张自杰, 排水工程 (下册). 北京: 中国建筑工业出版社, 2002
- 20 赵由才, 环境工程化学. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 21 郑平, 徐向阳, 胡宝兰, 新型生物脱氮理论与技术. 北京: 科学出版社, 2004
- 22 郑兴灿, 李亚新, 污水除磷脱氮技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998
- 23 朱淑琴, 张萍, 潘丽华, 生物除磷的工艺特点. 齐齐哈尔师范学院学报 (自然科学版), 1996, 16 (4) 68-71
- 24 薄国柱, 操家顺, 夏明芳, 陆继来, 复合厌氧生物反应器处理退浆废水的启动试验研究. (<http://cn65.com/Article/ArticleShow.asp?ArticleID=4538>)
- 25 Devai, I., Delaune, R.D., Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. Organic Geochemistry, 1995, 23: 277 - 279
- 26 Dévai, I., DeLaune, R.D., Dévai, G., Patrick, W.H., Czegeny, I., Phosphine production potential of various wastewater and sewage sludge sources. Anal. Lett. , 1999, 32: 1447 -

- 1457
- 27 Dévai I., Felföldy L., Wittner I. and Plosz S., Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature*, 1988, 333(26): 343-345
- 28 Ding, L.L., Wang, X.R., Zhu, Y.X., Edwards M., Glindemann D., Ren, H.Q., Effect of pH on phosphine production and the fate of phosphorus during anaerobic process with granular sludge. *Chemosphere*, 2005, 59: 49-54
- 29 Eismann F., Glindemann D., Bergmann A. and Kuschk P., Balancing phosphine in manure fermentation[J]. *J. Environ. Sci. Heal. B*, 1997, 32:955-968
- 30 Farahbakhshazad, N., Morrison, G.M., Salati, E., Nutrient removal in a vertical upflow wetland in Piracicaba, Brazil. *Ambio*, 2000, 29: 74-77
- 31 Fu Y.Q., Zhou Y.Y., Li J.Q., Sequential fractionation of reactive phosphorus in the sediment of a shallow eutrophic lake——Donghu Lake, China. *Environmental Sciences*, 2000, 12(1): 57-62
- 32 Gassmann G. and Schorn F., Phosphine from harbor surface sediments. *Naturwissenschaften*, 1993, 80(2): 78-80
- 33 Gassmann G., Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. *Mar. Chem.*, 1994, 45:197-205
- 34 Han S.H., Zhuang Y.H., Zhang H.X., Wang Z.J., Yang J.Z., Phosphine and methane generation by the addition of organic compounds containing carbon-phosphorus bonds into incubated soil. *Chemosphere*, 2002, 49:651-657
- 35 Jenkins, R.O., Morris, T.A., Craig, P.J., Ritchie, A.W., Ostah, N., Phosphine generation by mixed- and monosepticcultures of anaerobic bacteria. *Science of the Total Environment*, 2000, 250: 73-81
- 36 Johansson, L., Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents. *Environ. Technol.*, 1999, 20: 309-316
- 37 Korner, S., Vermaat, J.E., The relative importance of *Lemna gibba* L., bacteria and algae for the nitrogen and phosphorus removal in duckweed-covered domestic wastewater. *Water Res.* 1998, 32: 3651-3661
- 38 Liu, J.A., Cao, H.F., Zhuang, Y.H., Kuschk, P., Eismann, F., Glindemann, D., Environmental analysis of phosphine in a paddy field and from other places during summer temperate climate in Beijing, China. *Water, Air & Soil Pollution*, 1999, 166: 597 - 604
- 39 Luz E. de-Bashana, b, Yoav Bashan., Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 2004, 38(19): 4222-4246
- 40 Mann, R.A., Phosphorus adsorption and desorption characteristics of constructed wetland gravels and steelworks by-products. *Aust. J. Soil Res.*, 1997, 35: 375-384
- 41 Roels J., Langenhove H.V., Verstraete W., Determination of phosphine in biogas and sludge at ppb-levels with gas chromatography-thermionic specific detection. *Journal of chromatography A*, 2002, 952: 229-237
- 42 Sakadevan, K., Bavor, H.J., Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.*, 1998, 32: 393-399
- 43 Shin, H.S., Lee, S.M., Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environ. Technol.*, 1998, 19: 283-290
- 44 Wrigley T.J., Webb K.M., Venkitachalm H., A laboratory study of struvite precipitation after

- anaerobic digestion of piggery wastes. *Bioresource Technology*, 1992, 41:117-121
- 45 Wu, Q., Bishop, P.L., Keener, T.C., Stallard, J., Stile, L., Sludge digestion enhancement and nutrient removal from anaerobic supernatant by $Mg(OH)_2$ application. *Water Sci. Technol.*, 2001, 44: 161-166

附录

表 录

- 表 1-1 人工湿地中一些类型的植物及其除磷能力
表 2-1 猪场原污水的化学性质
表 3-1 猪场原污水的化学性质
表 3-2 污泥样品中不同活性磷的连续浸提步骤
表 3-3 有无生物作用情况下混合液总磷浓度的变化
表 3-4 生物作用对厌氧消化上清液 TP 去除的影响
表 3-5 厌氧消化 6 天时生物、物理、化学作用对磷去除的贡献
表 4-1 不同污泥负荷的混合液厌氧消化 6 天时 COD、TP 的去除
表 4-2 空白对照试验的厌氧消化上清液与污泥 TP 浓度比较
表 4-3 厌氧消化过程中 COD/TP 比值对混合液 TP 及上清液 TP 的影响
表 5-1 猪场废水的主要水质指标
表 5-2 各组反应器每天的进出料量及进出料次数
表 5-3 连续 2 天内发酵产沼气量及吸收液中 TP 含量的均值及标准差

List of Tables

- Table 1-1 The plant species grown in constructed wetlands
and its capacity for phosphorus removal from wastewater
- Table 2-1 Characters of the piggery wastewater
- Table 3-1 Characters of the piggery wastewater
- Table 3-2 Extraction scheme and fractional composition
of reactive phosphorus in sludge samples
- Table 3-3 The effect of biology on phosphorus removal from mixed liquor
- Table 3-4 The effect of biology action on phosphorus removal
- Table 3-5 Biological, physical and chemical contribution to
phosphorus removal by 6 days' fermentation
- Table 4-1 The removal of COD and TP from mixed liquor
with different sludge concentration
- Table 4-2 TP concentration of sludge and supernate in the control
- Table 4-3 The influence of COD/TP to TP concentration of mixed liquor and supernatent
- Table 5-1. The main water quality index of the piggery wastewater
- Table 5-2 The input and output of wastewater for each reactor everyday
- Table 5-3 Average and standard deviation of biogas yield and
TP of absorber liquid in 2 days' anaerobic process

图录

- 图 1-1 磷化氢转化过程示意图
- 图 2-1 发酵试验装置
- 图 2-2 厌氧消化过程中上清液总磷 (TP) 和溶解性总磷 (STP) 浓度变化
- 图 2-3 污泥 TP 浓度、混合液 MLSS 和污泥 TP 含量的变化
- 图 2-4 厌氧消化过程中混合液总磷 (TP) 浓度变化
- 图 2-5 吸收液磷含量与混合液 TP 去除率及沼气产量的关系
- 图 2-6 发酵过程消化液的 COD
- 图 2-7 发酵过程日产气量
- 图 3-1 厌氧消化过程中物理作用对磷的去除
- 图 3-2 污泥中与金属结合的磷 (MRP)
- 图 3-3 发酵过程中 pH 值的变化情况
- 图 4-1 初始 pH 对厌氧消化上清液 TP 的影响
- 图 4-2 厌氧消化过程混合液 TP 浓度的变化
- 图 4-3 发酵过程中厌氧消化液的 COD 浓度图
- 图 4-4 厌氧消化 6 天时混合液的 pH 值
- 图 4-5 厌氧发酵过程的产沼气量
- 图 4-6 厌氧消化过程中 COD/TP 比值对混合液 pH 的影响
- 图 5-1 厌氧消化过程中厌氧消化上清液磷的去除
- 图 5-2 发酵过程中进出、水的 COD 浓度
- 图 5-3 发酵过程中 pH 值的变化
- 图 5-4 试验结束时的污泥与初始污泥中 MRP 的差值

List of Figures

- Fig. 1-1 The transfer of phosphine
- Fig. 2-1 The device for fermentation experiment
- Fig. 2-2 The variety of TP and STP concentration of supernate during fermentation process
- Fig. 2-3 The variety of MLSS and total phosphorus of sludge
- Fig. 2-4 The variety of TP of mixed liquor during fermentation process
- Fig. 2-5 The relationship between phosphorus contained in absorption solution and the TP removal rate of mixed liquor and biogas yield
- Fig. 2-6 The COD of digested liquid in fermentation process
- Fig. 2-7 Biogas yield of everyday in fermentation process
- Fig. 3-1 Physical phosphorus removal during the anaerobic digestion process
- Fig. 3-2 Phosphorus fractionation contained in sludge
- Fig. 3-3 The variety of pH value during fermentation process
- Fig. 4-1 Effect of initial pH on TP of supernate
- Fig. 4-2 TP concentration of mixed liquor during fermentation process
- Fig. 4-3 COD concentration of supernate in fermentation process
- Fig. 4-4 Ultimate solution pH of 6 days' fermentation
- Fig. 4-5 Biogas yield during fermentation process
- Fig. 4-6 The influence of COD/TP to pH of mixed liquor
- Fig. 5-1 TP concentration of anaerobic digested liquid and raw wastewater during the continuous anaerobic process
- Fig. 5-2 COD concentration of influent and outfluent
- Fig. 5-3 The variety of pH value during the fermentation process
- Fig. 5-4 Differences of MRP between the initial sludge and the final sludge

致 谢

本论文是在导师邓良伟教授的悉心指导下完成的。三年多来邓良伟教授严谨的治学态度、渊博的学识、勇于创新的精神、任劳任怨的工作态度和宽以待人的作风使我受益匪浅，并将激励我在今后的人生道路上不断开拓进取。在此谨向我的导师邓良伟教授表示由衷的感谢和深深的敬意！

衷心感谢指导小组的刘英研究员、胡启春副研究员等在我硕士攻读期间对我的关心和指导！

在此，要特别感谢所领导及沼气所全体老师对我在所学习期间的学习、生活等各方面的关怀和支持！

同时，还要感谢科研处的周亚丽老师、宋立老师等在我读研期间给予的指导、关心和支持！

感谢农业部沼气质量监测与检验中心的陈子爱老师对本实验中BOD₅数据测定和采集的帮助及大力支持！

感谢本实验室汤玉珍老师在整个论文完成过程中对我试验方法上的多次指导和生活上慈母般的关心及照顾！

感谢四川大学周志勇同学在试验过程中给予的帮助和大力支持！

感谢本实验室孙欣博士、胡伟老师对我试验上的帮助！

感谢我的大学同学王华丽，及研究生同学张丽芳、王晟、王迪等，在文献搜集上给予我的大力帮助！

最后，要向我的父母、丈夫丁湘城及爷爷、婆婆致以由衷的谢意！他们对我的亲情和恩情成为了我巨大的精神动力！我的母亲和丁湘城曾在我试验过程中的生病期间给予了我最无微不至的关怀和照顾，使我在最短的时间内得以康复并继续投入到实验中。我硕士论文的完成与他们的支持、鼓励与奉献密不可分！

谨以此篇献给所有关心和支持我的人！祝愿你们幸福安康！

张颖

2006年5月

作者简历

张颖，女。1980年11月生，籍贯重庆市荣昌县。1999~2003年在东北大学资源与土木工程学院攻读学士学位，专业：环境工程；2003年至今在中国农业科学院沼气科学研究所攻读硕士学位，专业：环境工程。