

MB(A²/O)处理城市污水富磷上清液的化学除磷研究

吴 剑 王世和

(东南大学市政工程系, 南京 210096)

摘 要 为开发新型除磷脱氮工艺,研制了将 MBR 和 A²/O 工艺相结合的新型 MB(A²/O)反应器。研究了 MB(A²/O)反应器处理城市污水厌氧富磷上清液的化学除磷,并分析了过程机理及特性。结果表明:对于 TP 在 30~45 mg/L 的富磷上清液,采用含 20% Ca(OH)₂ 的工业石灰与 P 的最佳投加质量比为 22.5;纯 Ca(OH)₂ 与 P 的最佳投加质量比为 5.6 (摩尔比为 2.5);FeSO₄·7H₂O 与 P 的最佳投加质量比为 10.7(Fe²⁺与 P 的摩尔比为 1.3);Al₂(SO₄)₃·12H₂O 与 P 的最佳投加质量比为 12(Al³⁺与 P 的摩尔比为 1.3)时,均可使出水 TP 稳定在 0.3 mg/L 以下;以石灰、NaOH 的联合投加方式可大幅减少石灰投加量。

关键词 MB(A²/O)反应器 化学除磷 聚磷菌

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2008)02-0189-06

Chemical phosphorus removal for anaerobic rich phosphate supernatant of municipal sewage treated by MB(A²/O) reactor

Wu Jian Wang Shihe

(Department of Municipal Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract MB(A²/O) reactor combined by membrane bioreactor and A²/O craft is developed to promote the craft for phosphorus and nitrogen removal. The chemical phosphorus removal for anaerobic rich phosphate supernatant of municipal sewage treated by MB(A²/O) reactor was studied; and its mechanism and character of the process were analyzed. The results indicate that for the rich phosphate supernatant with ρ (TP) between 30 to 45 mg/L, the best mass ratio of industrial calcareousness with 20% Ca(OH)₂ to P is 22.5; the best mass ratio of pure Ca(OH)₂ to P is 5.6 (the mol ratio of Ca²⁺ to P is 2.5); the best mass ratio of FeSO₄·7H₂O to P is 10.7 (the mol ratio of Fe²⁺ to P is 1.3); the best mass ratio of Al₂(SO₄)₃·12H₂O to P is 12 (the mol ratio of Al³⁺ to P is 1.3). With the conditions mentioned, the effluent ρ (TP) is lower than 0.3 mg/L steadily, and the feeding of calcareousness and NaOH at the same time can dramatically reduce the feeding amount of calcareousness.

Key words membrane bioreactor(A²/O); chemical phosphorus removal; phosphate accumulating organisms(PAOs)

近年来,水体富营养化现象日趋严峻,饮用水水源日益受到威胁,其中磷是引发富营养化的关键因素^[1,2]。因此,《污水综合排放标准》(GB8978-1996)对磷的排放做出了严格的规定,一级标准为 0.5 mg/L^[3]。目前常用的除磷方法有化学和生物除磷法^[4]:化学除磷大都通过在曝气池或二沉池中投加药剂,达到沉淀除磷的目的。由于其中活性污泥对药剂的消耗和较低的初始磷浓度较低,使药剂的投加量很大^[5,6]。生物除磷主要是通过大量排除

的问题^[7]。即便如此,也很难达到 0.5 mg/L 的排放标准。针对这些不足,作者首次提出了 MB(A²/O)工艺,其集成了 MBR 和 A²/O 工艺各自的优点,避免了各自的不足。此工艺将生物除磷与化学除磷有机结合,几乎没有剩余污泥,通过厌氧释磷将初始处理浓度提高到 30~45 mg/L,由此降低投药量,并大

基金项目:江苏省建设厅科研资助项目(JS200308)

收稿日期:2007-08-01; **修订日期**:2007-10-09

作者简介:吴剑(1981~),男,硕士,主要研究方向:水污染控制。

E-mail:wj5400119@163.com

大提高除磷效果,使出水 TP 稳定在 0.3 mg/L 以下,全面达到回用水标准。

1 材料与方法

1.1 试验流程

试验流程如图 1 所示。调节区保证整个反应器水位恒定;缺氧区主要进行反硝化,同时具有反硝化除磷功能;好氧区为 MBR,内置聚丙烯(PP)中空纤维微滤膜组件,用以去除碳源有机物,氨氮硝化和微生物好氧聚磷;厌氧区主要功能为释磷,本试验的有效容积为 40 L(20 cm×20 cm×100 cm),富磷上清液 TP 浓度达到 30~45 mg/L;化学反应区主要完成投加药剂去除磷酸根的作用,有效容积为 72 L(30 cm×30 cm×80 cm)。

1.2 试验用水

本试验采用南京锁金村污水处理厂初沉池出

水,水质条件见表 1。试验启动阶段所用接种污泥为该厂曝气池的活性污泥,污泥浓度 MLSS 为 2.0 g/L,污泥沉降比 SV 为 30%,污泥指数 SVI 为 150。

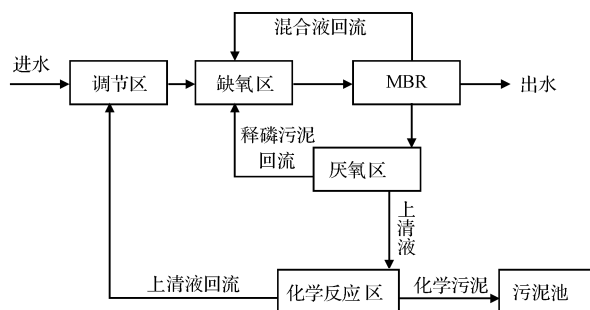


图 1 MB(A²/O)工艺流程

Fig. 1 Process chart of MB(A²/O)

表 1 污水水质条件

Table 1 Qualities of municipal sewage

测量统计值	COD (mg/L)	pH	水温 (℃)	NH ₃ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)
范围	186.09~359.51	7.68~8.36	4~21	45.28~73.23	0~3.72	48.48~74.57	3.89~9.79
均值	260	8.06	13.5	57.83	0.083	60.02	5.28

1.3 试验方法

试验中,缺氧区置有组合填料,可强化反硝化,以提高脱氮效果;好氧区 HRT 维持在 8~10 h;从好氧区回流 30% 污泥至厌氧区释磷,同时补充 20% 污泥体积的进水作为碳源,厌氧 SRT 维持在 48 h,含磷 30~45 mg/L 的富磷上清液至化学反应区进行化学除磷,处理后的上清液返回缺氧区。出水采用蠕动泵负压抽吸,产生的富磷化学污泥排出系统。

大量试验表明,当除磷回流液 TP 低于 5 mg/L 时,MBR 的出水磷浓度可稳定在 0.3 mg/L 以下,取得很好的除磷效果^[8]。这也是相对于常规化学除磷最大的优点:常规化学除磷是将 2~3 mg/L 的初始磷浓度处理至 0.5 mg/L 以下,而 MB(A²/O)中化学除磷则是将 30~45 mg/L 的初始磷浓度处理至 5 mg/L,这将大大降低除磷的药剂消耗率。

2 结果与讨论

MB(A²/O)工艺的除磷主要是通过聚磷菌对磷的“搬运”作用和厌氧区富磷上清液的化学除磷来

实现:在好氧环境中,聚磷菌分解细胞内的 PHB 产生能量,供其过量摄磷,合成高能物质 ATP,其中一部分转化为聚磷,作为能量贮存于细胞内;在厌氧条件下,聚磷菌分解自身的聚磷链,将细胞中的聚磷水解为正磷酸盐(PO₄³⁻-P)并释放到细胞外,同时,吸收易生物降解的 COD,合成贮能物质 PHB;厌氧区富磷上清液中的磷是聚磷的分解产物,以正磷酸盐的形式存在,化学除磷是通过向水体中投加阳离子絮凝剂,诱导化学沉淀,与富磷上清液中的磷酸根(PO₄³⁻)形成不溶性化合物,通过固液分离从系统分离出去,达到除磷的目的。

试验中,在适当运行条件下,富磷上清液的 TP 浓度稳定在 30~45 mg/L,化学除磷的目的就是通过生成磷酸盐沉淀,使磷从系统中脱离,TP 浓度降至 5 mg/L 以下。常用于化学除磷的药剂有三大类:石灰、铝盐和铁盐。分别对它们进行了试验研究。

2.1 石灰除磷试验

石灰除磷是目前较成熟有效的工艺,其原理是水体中磷酸根在有 OH⁻存在的条件下,与 Ca²⁺反应

生成碱式磷酸钙沉淀,反应式如下(其他金属盐与此类似): $3\text{HPO}_4^{2-} + 5\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ^[9,10]。此反应中,投加石灰的目的是为提高污水中的 pH 值和 Ca^{2+} 浓度,随着水中 pH 值的适当升高,磷的去除率提高。

试验1:纯度为20%的工业石灰除磷

试验分10组进行,每组用锥形瓶取富磷上清液200 mL,反应前 TP 为 35.52 mg/L, pH 值 7.92。在各试验瓶中分别投加 100~1 000 mg/L 不等的含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度 20% 的工业石灰,置于振荡器振荡 15 min 进行混凝沉淀,试验结果如图2所示。

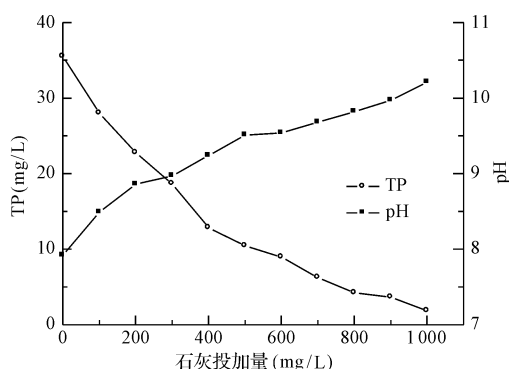


图2 石灰投加量对 TP 及 pH 的影响

Fig. 2 Effect of feeding amount of calcareousness on TP and pH

由图2可见,随着石灰投加量的增大,溶液的 pH 值不断升高,TP 浓度迅速下降;在投加量为 800 mg/L 时, pH 值升至 9.82, TP 浓度降至 4.22 mg/L, 已满足 MB(A²/O) 工艺对化学除磷 TP 浓度降至 5 mg/L 以下的要求,去除率达到 88.12%。此时,石灰投加量与 TP 的质量比为 22.5,可根据不同的上清液 TP 浓度,按此比例投加药剂。当投加量为 1 000 mg/L 时, TP 浓度降至 1.85 mg/L, 去除率达 94.79%, 但 pH 值升至 10.21。

试验2:分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 除磷

试验分8组进行,每组用锥形瓶取富磷上清液200 mL,反应前 TP 为 35.52 mg/L, pH 值 7.92。分别投加 50~500 mg/L 不等的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 置于振荡器振荡 15 min 进行混凝沉淀,试验结果如图3所示。

由图3可见,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量的增大,溶液的 pH 值迅速上升,TP 浓度急剧下降,在投加量为 200 mg/L 时, pH 值升至 9.62, TP 浓度降至 3.91

mg/L, 已满足 MB(A²/O) 工艺对化学除磷的要求,去除率达到 88.99%。此时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量与 TP 的质量比为 5.6, Ca^{2+} 与 P 的摩尔比为 2.5。当投加量为 500 mg/L 时, TP 浓度降至 0.02 mg/L, 去除率达 99.94%, 但 pH 值升至 11.68。可见,片面追求 TP 去除率带来过高的 pH 值,这样的脱磷液回流至缺氧区,势必对后续的运行带来不利影响。分析认为,能达到脱磷液 TP 浓度 5 mg/L 以下的要求即可,不必追求过高的化学除磷率,回流后出水磷浓度均可达到 0.3 mg/L 以下。

比较上述两试验,分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 折合成纯度为 20% 的工业石灰,其投加量与 TP 的质量比为 28, 高于工业石灰与 TP 的质量比 22.5, 说明投加工业石灰的相对效果更好。分析认为,工业石灰中除含 Ca^{2+} 外,还含有可与磷酸根反应生成沉淀的其他金属离子。此外,杂质中的一些细小微粒有助于羟基磷酸钙絮体的形成,起到了絮凝作用,颗粒表面被羟基磷酸钙覆盖后还能起到结晶的作用。

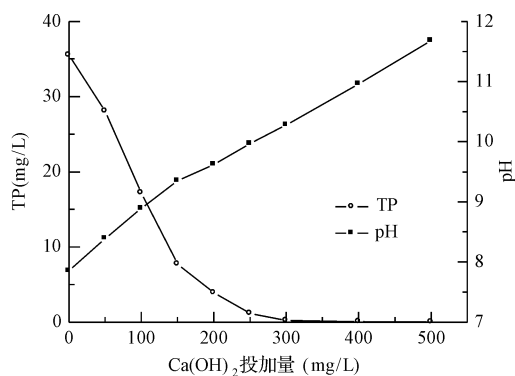


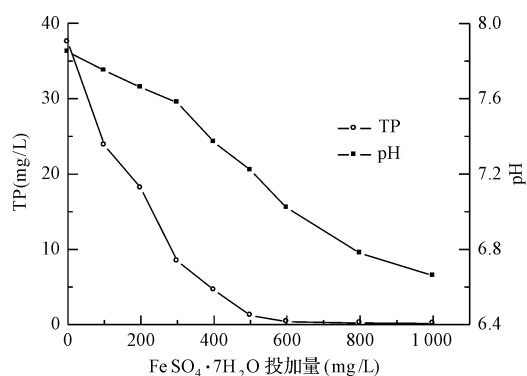
图3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量对 TP 及 pH 的影响

Fig. 3 Effect of feeding amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on TP and pH

2.2 铁盐除磷试验

试验分10组进行,每组用锥形瓶取富磷上清液200 mL,反应前 TP 为 37.53 mg/L, pH 值 7.85。分别投加 100~1 000 mg/L 不等的分析纯 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 置于振荡器振荡 15 min 进行混凝沉淀,试验结果如图4所示。

由图4可见,随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增大,溶液的 pH 值下降,TP 浓度也急剧下降,在投加量为 400 mg/L 时, pH 值降至 7.37, TP 浓度降至 4.60 mg/L, 已满足 MB(A²/O) 工艺对化学除磷的要求,去除率达 87.74%。此时, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量

图4 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 TP 及 pH 的影响Fig. 4 Effect of feeding amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on TP and pH

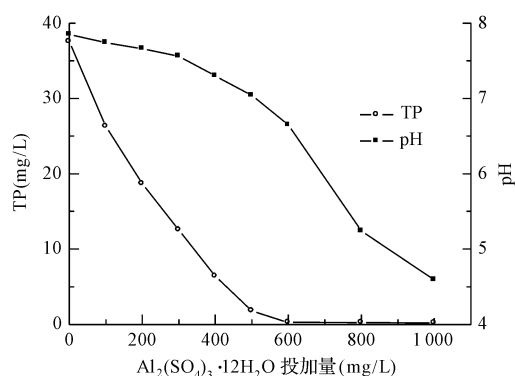
与 TP 的质量比为 10.7, Fe^{2+} 与 P 的摩尔比为 1.3。当投加量为 1 000 mg/L 时, TP 浓度降至 0.16 mg/L, 去除率达 99.57%, pH 值降至 6.66。

2.3 铝盐除磷试验

试验分 10 组进行, 每组用锥形瓶取富磷上清液 200 mL, 反应前 TP 为 37.53 mg/L, pH 值 7.85。分别投加 100 ~ 1 000 mg/L 不等的分析纯 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 置于振荡器振荡 15 min 进行混凝沉淀, 试验结果如图 5 所示。

由图 5 可见, 随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增大, 溶液的 pH 值在投加量为 100 ~ 600 mg/L 时下降比较缓慢, 当投加量高于 600 mg/L 时, pH 值迅速下降。在此过程中, TP 浓度急剧下降, 在投加量为 400 mg/L 时, pH 值降至 7.3, TP 浓度降至 6.38 mg/L, 在投加量为 500 mg/L 时, pH 值降至 7.04, TP 浓度降至 1.78 mg/L。故此认为, 在投加量为 400 ~ 500 mg/L 时, 已满足 MB(A^2/O) 工艺化学

除磷的要求, 去除率在 90% 左右。此时 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 投加量与 TP 的质量比为 12 左右, Al^{3+} 与 P 的摩尔比为 1.3。当投加量为 1 000 mg/L 时, TP 浓度降至 0.18 mg/L, 去除率达 99.52%, 但 pH 值降至 4.59。

图5 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 TP 及 pH 的影响Fig. 5 Effect of feeding amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ on TP and pH

2.4 石灰、NaOH 联合除磷试验

如前所述, 纯度为 20% 的工业石灰具有更好的除磷效果, 而 OH^- 离子的浓度也对除磷效果有着重要影响, 为此, 研究了工业石灰与 NaOH 联合投加的试验, 以进一步减少药剂的投加量, 达到更好的除磷效果。

试验分 10 组进行, 每组用锥形瓶取富磷上清液 200 mL, 反应前 TP 为 35.52 mg/L, pH 值 7.92。分组分别进行试验, 石灰投加量为 100 ~ 1 000 mg/L, NaOH 投加量为 0 ~ 100 mg/L, 置于振荡器振荡 15 min 进行混凝沉淀, 试验结果如图 6 所示。

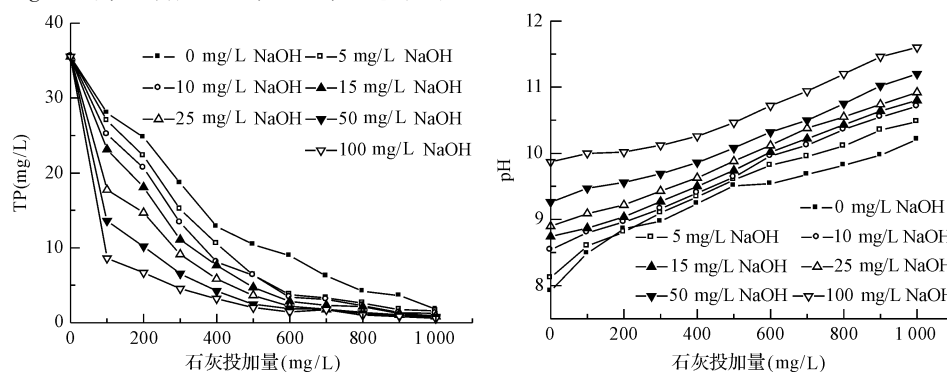


图6 石灰与 NaOH 的不同投加量对 TP 和 pH 的影响

Fig. 6 Effect of different feeding quantities of calcareousness and NaOH on TP and pH

由图 6 可见,石灰投加量相同时,NaOH 投加量越大,TP 浓度下降越快,除磷效果越好,pH 值越高;NaOH 投加量相同时,石灰投加量越大,除磷效果越好,pH 值越高。相比于石灰投加量的增加,增大 NaOH 投加量时,pH 值上升得更快,迅速增大至 11~12。采用石灰除磷,当初始 TP 为 35.52 mg/L 时,最佳投加量为 800 mg/L,反应后 TP 降至 4.22 mg/L。而在石灰、NaOH 联合除磷中,石灰投加量仍为 800 mg/L,分别投加 5~100 mg/L NaOH 时,反应后 TP 分别为 2.64 mg/L、2.29 mg/L、2.16 mg/L、1.40 mg/L、1.26 mg/L 和 1.03 mg/L。可见,对于足够高的石灰投加量,NaOH 并未起到太大促进作用。分析原因:(1)此时除磷上清液的 TP 已比较低,要得到更好的去除效果,相对困难,且不经济;(2)此时 pH 值已达到磷酸盐的最佳沉淀范围,再增大 pH 值已无必要,且对后续生化处理不利。

分析认为,投加 NaOH 的主要目的并不在于取得更好的除磷效果,而是减少石灰投加量,降低药剂成本。通过试验得出,在各种不同的联合投加方式下,满足反应后 TP 小于 5 mg/L 的投加量及投加比见表 2。

表 2 满足要求的投加比例
Table 2 Fitting feeding ratio

序 号	石灰 (mg/L)	NaOH (mg/L)	TP (mg/L)	去除率 (%)	pH
1	600	5	3.77	89.39	9.82
2	600	10	3.43	90.34	9.96
3	500	15	4.73	86.68	9.74
4	500	25	3.67	89.67	9.88
5	400	50	4.25	88.03	9.96
6	300	100	4.56	87.16	10.12

表 3 去除单位磷量的药剂费

Table 3 Cost of chemical agent for removing 1kg phosphorus (元/kg P)

石灰(800 mg/L)	Ca (OH) ₂ (200 mg/L)	FeSO ₄ · 7H ₂ O(400 mg/L)	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O(450 mg/L)		
0.77	2.21	3.16	6.52		
600 mg/L 石灰 + 5 mg/L NaOH	600 mg/L 石灰 + 10 mg/L NaOH	500 mg/L 石灰 + 15 mg/L NaOH	500 mg/L 石灰 + 25 mg/L NaOH	400 mg/L 石灰 + 50 mg/L NaOH	300 mg/L 石灰 + 100 mg/L NaOH
0.87	1.15	1.41	1.96	3.42	6.43

本试验还研究了不加石灰,只加 NaOH 的除磷效果,NaOH 投加量从 0 到 750 mg/L 不等,试验结果见图 7。由图 7 可见,只投加 NaOH 时,TP 浓度降低较为缓慢,投加 750 mg/L 才使 TP 降至 4.6 mg/L,而此时,pH 值已升至 12.52。这也说明,仅仅考虑 OH⁻ 浓度高是不够的,水中必须有一定浓度的 Ca²⁺ 才能取得很好的除磷效果。

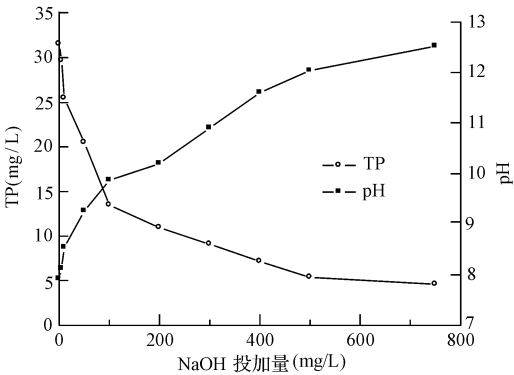


图 7 NaOH 投加量对 TP 和 pH 的影响
Fig. 7 Effect of feeding amount of NaOH on TP and pH

2.5 经济技术分析

在化学除磷过程中,选择投加的药剂既要满足工艺的需要,又要经济合理,为此,进行了经济、技术比较。各投加方式去除单位磷量的药剂费见表 3。

分析认为,在实际工程中采用何种投加方式须根据化学污泥的去向确定:(1)作为农田肥料,建议采用 800 mg/L 石灰投加,不仅费用低,石灰污泥还有利于改良土壤;(2)作为废弃物进行处理,建议采用 600 mg/L 石灰 + 5 mg/L NaOH 投加,在费用略有增加的情况下可大幅减少化学污泥量;(3)进行磷的回收,制成高纯度钙盐,建议采用 200 mg/L Ca(OH)₂ 投加,费用不是很高,但能得到高纯度钙盐产品。

从技术角度分析,上述试验条件下,化学除磷后 pH 的升高不会对后续生化处理产生影响。首先,脱磷液的 pH 在 9.5 ~ 10 之间,并不很高;且相对于 MBR 的总处理量而言,回流比很小,会被迅速稀释,对 pH 值影响很小,对微生物不会产生不利影响。其次,本工艺同时具有脱氮功能,而氮元素的去除是不断消耗碱度的过程。研究表明,硝化 1 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ 需消耗碱度 7.14 mg;而反硝化 1 mg $\text{NO}_x\text{-N}$ 只能补充碱度 3.75 mg^[11]。因此,在脱氮过程中,系统中的碱度不断消耗和减少,长期运行会造成系统酸容量的减小。而在 MB(A^2/O)工艺中,化学除磷的回流液 pH 在 9.5 ~ 10,可以适当缓冲酸容量的减小,反而有利于系统维持在适宜的 pH 范围。

3 结 论

(1)对初始 TP 为 35.52 mg/L、pH 值为 7.92 的富磷上清液,投加含 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的工业石灰时,最佳投加量为 800 mg/L;投加分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 时,最佳投加量为 200 mg/L,投加量与 TP 的最佳比分别为 22.5 和 5.6, Ca^{2+} 与 P 的最佳摩尔比为 2.5,处理后的 pH 值分别为 9.82 和 9.62。

(2)对初始 TP 为 37.53 mg/L、pH 值为 7.85 的富磷上清液, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的最佳投加量为 400 mg/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的最佳投加量为 400 ~ 500 mg/L,投加量与 TP 的最佳比值分别为 10.7 和 12, Fe^{2+} , Al^{3+} 与 P 的最佳摩尔比为 1.3,处理后的 pH 值分别为 7.37 和 7.12。

(3)工程中,可根据不同的磷浓度,按上述比例投加。石灰、NaOH 联合投药可使石灰投加量大幅降低,但由于 NaOH 价格偏高,工程中应根据不同需要采用不同的投加方式。MB(A^2/O)工艺通过生物与化学方法的结合,很好地解决了除磷的难题,有利

于富磷污水的全面达标,为今后实施大面积的污水达标除磷,也为污水资源化提供了一条经济可行的途径。

参 考 文 献

- [1] Hu Z., Wentzel M. C. Anoxic growth of phosphate accumulating organisms (PAOs) in biological nutrient removal activated sludge systems. *Water Research*, **2002**, 36(19): 4927 ~ 4937
- [2] Van Loosdrecht M. C. M., Hooijmans C. M., Brdjanovic D., *et al.* Biological phosphate removal processes. *Microbial Biotechnology*, **1997**, 48(2): 289 ~ 296
- [3] 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**. 1 ~ 5
- [4] Trouve E. Treatment of municipal wastewater by membrane bioreactor: Results of a semi-industrial pilot-scale study. *Water Science & Technology*, **1994**, 30(6): 151 ~ 157
- [5] 吉芳英, 罗固源. 排出厌氧富磷污水生物化学除磷脱氮 ERP-SBR 系统研究. *水处理技术*, **2005**, 31(1): 57 ~ 61
- [6] 邹联沛, 薛罡, 王宝贞. 膜生物反应器中化学除磷的研究. *中国给水排水*, **2002**, 18(11): 19 ~ 21
- [7] Norbert Jardin, Johannes Poel H. Behavior of waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal during sludge treatment. *Water Environment Research*, **1996**, 68(6): 965 ~ 973
- [8] 吴剑. MB(A^2/O)工艺及其除磷特性[硕士学位论文]. 南京: 东南大学, **2007**
- [9] 姚重华. 废水处理计量学导论. 北京: 化学工业出版社, **2002**. 251 ~ 253
- [10] 祝贵兵, 彭永臻. 生物除磷设计与运行手册. 北京: 中国建筑工业出版社, **2005**. 68 ~ 69
- [11] 张自杰. 排水工程(第四版). 北京: 中国建筑工业出版社, **2000**. 311 ~ 314