

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.15.009

新型除磷材料在 CASS 工艺污水处理厂的应用实践

温关常¹, 曾祥专^{2,3}, 陈晋², 梁龙妮⁴, 陈晓青^{2,3}, 王俊先³,
李宝宏³, 陈浩沛², 罗洋², 冯建樑^{2,3}, 黄柱钦⁵, 毛文彬⁵

(1. 广东环科院环境科技有限公司, 广东 广州 510045; 2. 一澄环境科技<武汉>有限公司, 湖北 武汉 430000; 3. 广东思维乐环境科技有限公司, 广东 广州 511431; 4. 广东省环境科学研究院, 广东 广州 510045; 5. 北控水务集团有限公司, 北京 100102)

摘要: 利用新型除磷材料(纳微米高纯复合活性铁)替代传统的铝盐、铁盐,在采用 CASS 工艺的南方某污水处理厂开展了长期生产性试验。结果表明,新型除磷材料具有药剂投加量少、高效、缓释、无腐蚀、易运输、方便投加、有助于改善污泥沉降性能等优点,特别适用于进水碳源浓度低、营养比例失调的 SBR、CASS 等序批式工艺除磷提标需求,也可用于低碳源进水高总磷排放标准污水处理厂的除磷需求。

关键词: 纳微米高纯复合活性铁; 除磷; 提标改造; 序批式污水处理工艺

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)15-0051-06

Application of New Phosphorus Removal Material in Wastewater Treatment Plant Using CASS Process

WEN Guan-chang¹, ZENG Xiang-zhuan^{2,3}, CHEN Jin², LIANG Long-ni⁴,
CHEN Xiao-qing^{2,3}, WANG Jun-xian³, LI Bao-hong³, CHEN Hao-pei², LUO Yang²,
FENG Jian-liang^{2,3}, HUANG Zhu-qin⁵, MAO Wen-bin⁵

(1. GDAES Environmental Technology Co. Ltd., Guangzhou 510045, China; 2. Yicheng Environmental Technology <Wuhan> Co. Ltd., Wuhan 430000, China; 3. Guangdong EWL Environmental Technological Co. Ltd., Guangzhou 511431, China; 4. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China; 5. Beijing Enterprises Water Group Limited, Beijing 100102, China)

Abstract: A new phosphorus removal material (nano-micron high purity composite active iron) was employed to replace traditional aluminum salt and iron salt and applied in a southern wastewater treatment plant using CASS process for long-term operation. The new phosphorus removal material had the advantages of a small dosage, high efficiency, slow release, no corrosion, easy transportation and convenient dosing, which could effectively improve sludge settling performance. It was especially suitable for SBR, CASS and other sequential batch processes with low influent carbon source concentration and unbalanced nutrition ratio, which could also be applied for phosphorus removal requirements of wastewater treatment plants with low influent carbon source and high total phosphorus discharge standards.

Key words: nano-micron high purity composite active iron; phosphorus removal; upgrading and reconstruction; sequencing batch wastewater treatment process

我国的城市污水中有机物含量低,污水厂进水营养比例失调,运行中很难达到预想的脱氮除磷效果。典型污水生化处理系统的出水总磷多在 0.5 ~ 1.0 mg/L,仅靠生物除磷不能达到一级 A 排放标准中总磷低于 0.5 mg/L 的要求。对于总磷提标改造,常规的做法是在生化出水后端新增高效沉淀池、磁混凝池、滤布滤池等后置工艺单元,通过投加铁盐或铝盐药剂去除磷及悬浮物,上述措施虽然可以有效解决总磷及悬浮物超标问题,但存在着投资及运行成本高等缺陷,且上述设施不具备脱氮功能,在实际工程中还需考虑脱氮改造所需用地,从而给污水处理厂带来较大的用地压力。

对于未经提标改造的 SBR、CASS 等序批式工艺,由于其为单一悬浮污泥生长系统,利用同一反应器中的混合微生物种群实现有机物碳化、硝化、反硝化和除磷,多种处理功能的相互影响在实际应用中限制了其处理效能。研究表明,向 SBR 生化系统中投加大量金属盐类(如铝盐、铁盐)会导致生物厌氧释磷和好氧吸磷作用受到抑制,同时抑制硝化细菌和亚硝化细菌的硝化作用^[1-3],从而影响生化效果。

除对微生物除磷及脱氮的抑制影响外,由于序批式工艺的特殊性,其没有专属沉淀池,投加大量金属盐类(如铝盐)会导致大量蓬松化学污泥的产生,容易造成滗水器带泥。对于铁盐的投加影响,最常见的问题还有造成生化池 pH 值降低、硝化碱度不足,长期运行会产生设备腐蚀、出水色度偏高等问题。

因此,对于 SBR、CASS 等序批式工艺,若要实现 TP < 0.5 mg/L 的排放标准,挑战更为严峻。为解决 CASS 等序批式工艺的除磷问题,笔者研究了新型除磷材料(纳微米高纯复合活性铁)在采用 CASS 工艺的污水处理厂中的适用性,并在长期生产性试验的基础上,将其成功应用于 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 规模的污水处理厂,取得了良好的除磷效果。

1 材料与方法

1.1 工艺概况

A 污水厂设计规模为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,采用 CASS 工艺,实际处理规模接近 $(5 \sim 7) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,由于 A 污水厂服务区域污水收集管网尚在完善中,实际年均进水 COD 浓度偏低,在 100 mg/L 以下,进水总磷

浓度约为 2 mg/L,总氮约为 25 mg/L。尽管进水总磷浓度不高,但由于进水 COD 浓度较低,生物除磷效果较差,需要辅助化学除磷。该污水厂从 2014 年起探索使用铁盐、铝盐作为 CASS 池同步除磷药剂,由于 pH 值、污泥量、腐蚀、危化品管理等原因,上述药剂均未能获得长期稳定的应用。

1.2 传统除磷剂的应用及问题

1.2.1 聚合氯化铝

聚合氯化铝(PAC)是一种常见的除磷剂,主要机理为通过磷酸盐与高价态铝离子生成磷酸铝难溶沉淀物来去除总磷。由于 CASS 工艺无专门的二沉池,因此除磷剂通常是投加在选择池或直接投加在主生化池。该污水厂于 2015 年 4 月 10 日—27 日开展投加 PAC 除磷试验,PAC(市售粉剂,有效铝含量为 28%,在溶药池溶解后投加)投加量分别为 5 mg/L(10 日—12 日)、10 mg/L(13 日—15 日)、15 mg/L(16 日—18 日)、20 mg/L(19 日—21 日)、30 mg/L(22 日—24 日)、40 mg/L(25 日—27 日),试验结果如图 1 所示(图中为叠加生物除磷及同步化学除磷的总除磷效果,以下同)。

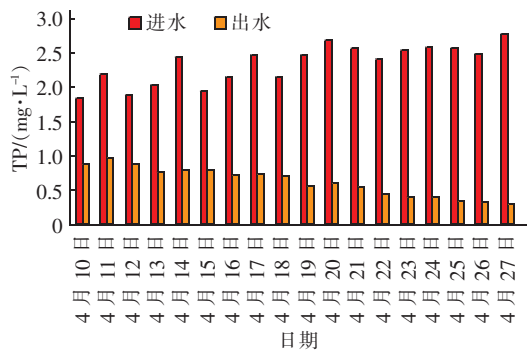


图1 投加 PAC 时 TP 的变化

Fig. 1 Change of TP concentration when adding PAC

从图 1 可知,当进水总磷平均浓度在 2.3 mg/L 左右时(此时平均进水 COD 和 TN 分别为 100、28 mg/L),需要投加 30 ~ 40 mg/L 的 PAC,才能将出水总磷稳定降低至 0.5 mg/L 以下,相同条件下对照组的出水 TP 为 0.8 ~ 0.9 mg/L。

投加铝盐絮凝剂对于沉降性较差的污泥具有一定改善作用,通常可以在污泥膨胀时应急使用,但由于同步化学除磷会产生较多的化学污泥,长时间投

加会使生化池污泥量大大增加,如排泥不畅则可能导致出水“跑泥”,由于铝盐的特性,生成的絮体通常较为蓬松(矾花较大),因此对于沉降性能良好的活性污泥系统,为除磷而大量投加 PAC 可能会使污泥的沉降性变差。本研究中,试验组后期的 SV_{30} 在 40%~50% 之间,高于对照组的 30%~40%。试验组 SVI 值在 100 mL/g 以上,也高于对照组的 70~90 mL/g。由于 CASS 工艺的特殊性能,污泥沉降性变差会影响滗水器滗水,泥位越高,出水带泥的可能性就越大。因此试验后期不得不停止投加铝盐。

1.2.2 铁盐

铁盐也是一种常见的除磷剂,目前使用最多的有三氯化铁及聚合硫酸铁,其除磷机理与铝盐类似,通过铁离子与磷酸根生成磷酸铁难溶沉淀物而去除总磷。铁盐通常来自于酸洗、钛白粉、化工等行业废酸资源的综合利用,因此可能存在重金属超标风险^[4-5]。此外,由于强酸的腐蚀性,其运输、储存、使用都需要参考危化品管理要求。本试验采用三氯化铁固体(铁含量>33%)作为除磷剂进行试验,投加量分别为 5 mg/L(5 月 3 日—4 日)、10 mg/L(5 月 5 日—6 日)、15 mg/L(5 月 7 日—8 日)、20 mg/L(5 月 9 日—10 日),对 TP 的去除效果如图 2 所示。可知,以三氯化铁作为除磷剂时,需要投加 20 mg/L 药剂才能将出水总磷稳定至 0.5 mg/L 以下。在本试验条件下,若采用聚合硫酸铁(市售水剂,铁含量为 11%),为达到同样的出水效果,聚合硫酸铁投加量应为 60~80 mg/L。

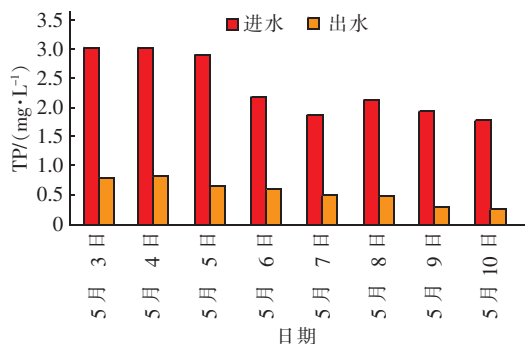


图 2 投加三氯化铁时 TP 的变化

Fig. 2 Change of TP concentration when adding ferric chloride

铁盐具有较好的除磷效果,对污泥沉降性的影响比铝盐要弱很多,但过量投加会导致出水 pH 值下降。以聚合硫酸铁为例,当投加量超过 50 mg/L

时,出水 pH 值下降明显,一般可降低 0.5 个单位以上(出水呈铁红色)。由于硝化作用,出水碱度普遍降低,如大量使用铁盐,出水 pH 值有可能超出微生物可承受的范围,影响活性污泥的生化效果。同时铁盐还存在出水浊度高、色度高等问题,长期使用会加速水下设备的腐蚀等。

1.3 生产性试验

从 2015 年开始,该污水厂开展了持续 2 年的新型除磷材料生产性试验。以污水处理厂 4 组 CASS 池中的一组(2 座,采用每 4 h 进行 6 个周期循环的运行模式,单座池容为 6 700 m³)作为试验单元,新型除磷材料投加量根据小试结果确定,在曝气时段采用自动投加装置进行投加。试验分为两个阶段,第一阶段为 2015 年 5 月—7 月,验证除磷材料的除磷效果;第二阶段为 2015 年 10 月—2017 年 5 月,验证长期投加新型除磷材料条件下的除磷效果、除磷材料用量及生化系统的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 第一阶段雨季条件下的除磷效果

5 月 14 日—6 月 5 日,受持续降雨影响,试验期间进水污染物浓度偏低,进水总磷平均值接近 1.5 mg/L,进水总氮平均值为 16 mg/L,进水氨氮平均值为 13 mg/L,进水 COD 平均值不超过 80 mg/L。5 月 14 日—16 日投加 10 mg/L 新型除磷材料,5 月 17 日减量至 8 mg/L。在投加新型除磷材料后的第 3 天,试验组出水总磷明显下降(见图 3),5 月 18 日—28 日,出水总磷维持在 0.2~0.3 mg/L,磷去除率接近 85%。

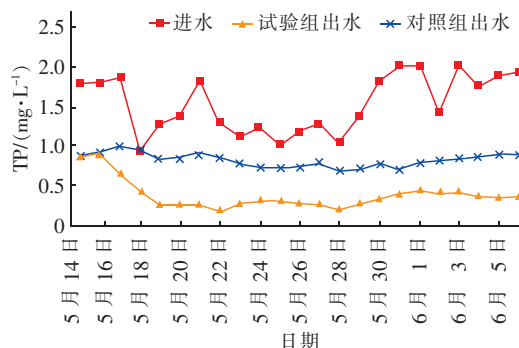


图 3 雨季进水条件下新型除磷材料的除磷效果

Fig. 3 Removal effect of phosphorus when adding new phosphorus removal material in rainy season

28 日以后,出水总磷随着进水总磷的升高逐渐上升至 0.3~0.4 mg/L,去除率约为 79%,尽管去除

率有所下降,但仍能达标。总体上看,新型除磷材料显示出了高效稳定的除磷效果,相同条件下,对照组的磷去除率为50%~60%,投加新型除磷材料后磷去除率提高约20%~30%。

试验组出水总氮与对照组相差不多,试验组平均出水总氮为8.7 mg/L,略微高于对照组的8.0 mg/L,可以基本判定该新型除磷材料不会促进脱氮,但也没有对脱氮造成抑制。试验组平均出水氨氮为0.14 mg/L,略微低于对照组的0.22 mg/L,可见在扣除曝气影响后可以认为,投加除磷材料不会对出水氨氮造成影响。

2.2 第一阶段正常进水条件下的除磷效果

6月15日—7月15日降雨的影响基本结束,进水质逐渐恢复正常。试验期间,进水总磷平均值接近2.5 mg/L,进水总氮平均值为25.5 mg/L,进水氨氮平均值为18.9 mg/L,进水COD平均值接近100 mg/L,进水质基本接近南方典型污水处理厂低碳源的进水质。

图4为正常进水条件下新型除磷材料的除磷效果。可以看出,投加新型除磷材料后,需要3 d总磷浓度才能逐渐降低至0.5 mg/L以下,但由于进水总磷浓度相对5月份升高不少,因此出水总磷一直在0.4 mg/L以上,无法进一步降低,6月21日以后进水总磷浓度进一步上升,将新型除磷材料的投加量由8 mg/L增加到10 mg/L,此时出水总磷浓度有所下降,总体来看,投加量为10 mg/L可长期维持出水总磷稳定在0.4~0.5 mg/L,去除率约为82%。对照组的磷去除率约为60%,投加新型除磷材料后磷去除率提高约22%。

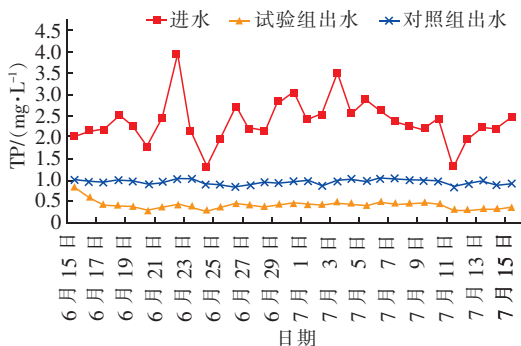


图4 正常进水条件下新型除磷材料的除磷效果

Fig. 4 Removal effect of phosphorus when adding new phosphorus removal material in normal conditions

正常进水条件下,对照组平均出水总氮为12

mg/L,试验组为11 mg/L,去除率分别为53%与56%,两者相差不大,基本可以认定该新型除磷材料对去除总氮无不良影响。对照组的平均出水氨氮为0.32 mg/L,试验组为0.20 mg/L,去除率都在98%以上,两者相差不大,扣除污泥浓度及曝气等因素的影响,该新型除磷材料对去除氨氮无影响。

试验期间试验组的平均SVI值低于对照组约6% (见图5),由于受排泥等多种因素影响,SVI值存在一定的波动,但整体来看,投加新材料有助于污泥沉降性能的改善。

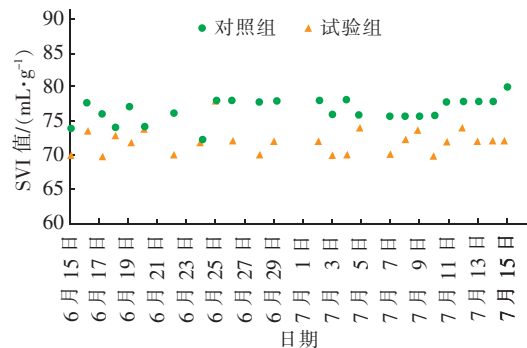


图5 污泥沉降性分析

Fig. 5 Analysis of sludge settleability

2.3 长期生产性试验结果

开展生产性试验过程中,CASS生化池无污泥回流,试验组污泥不与其他池混合。试验期间,进水总磷平均为1.7 mg/L,COD平均约为80 mg/L,总氮平均为20 mg/L。试验结果表明,长期使用该新型除磷材料可以减少除磷材料投加量,投加3.5 mg/L的新型除磷材料可以将出水总磷平均值从对照组的0.7 mg/L降低至试验组的0.36 mg/L (见图6)。试验组总磷去除率约为79%,对照组为59%,可见该新型除磷材料可以提高对磷的去除率。

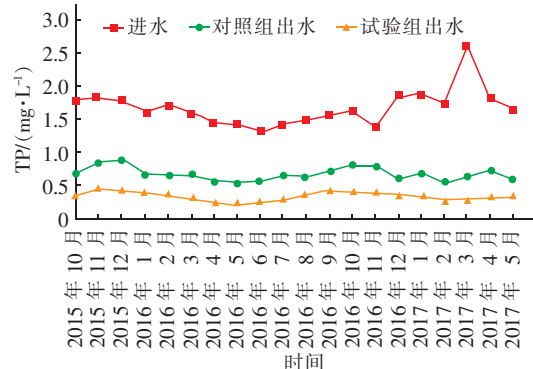


图6 总磷浓度的变化

Fig. 6 Change of TP concentration

长期投加新型除磷材料数月后中断一段时间,系统仍可保持较长时间的有效除磷功能,分析原因可能是该材料有缓释功能,投加的除磷剂长期在系统内累积后缓慢释放。此外,由于长期生产性试验以总磷为 0.5 mg/L 作为控制目标,因此降低了除磷剂用量。投加新型除磷材料未影响 COD、氨氮和总氮的去除效果,同时也未引起出水 pH 值的降低。

试验组平均 SVI 值低于对照组约 3 mL/g,由于投加量较少,SVI 值降低不多,污泥沉降性改善有限,但相对于铝盐,新型除磷材料降低了铝盐沉淀形成的蓬松化学污泥带来的出水带泥风险。

2.4 新型除磷材料与传统除磷药剂对比分析

应用条件及工况适用性:常规铁盐、铝盐通常采用泵投加至 CASS 工艺的选择池或主生化池,一般需要连续投加;新型除磷材料主要是在生化池曝气时段投加,一般采用间歇式直接投加(由于除磷新材料的“缓释”作用,在维持作用浓度的情况下,无需连续投加)。除上述投加位置与投加时间差异外,新型除磷材料与常规铁、铝盐除磷药剂的应用条件及适用工况基本一致,使用新型除磷材料无需调整 CASS 工艺的运行参数。新型除磷材料为固体粉末材料,纯度高、性质稳定、可长期储存、投加量少,相对于用量较大、需要搅拌溶解的 PAC 以及酸性铁、铝盐等危化品,其运输及投加管理比较简单。

药剂投量及使用成本:新型除磷材料的投加量远小于常规除磷剂,一般是常规粉剂铝盐的 1/4 ~ 1/3、常规水剂铁铝盐的 1/10 ~ 1/8(因市售药剂具体含量而波动)。综合比较市场售价,在同步除磷情况下,新型除磷材料的成本低于粉剂 PAC 药剂成本,与水剂铁、铝盐成本相差不大。

处理效果:相对传统除磷剂,新型除磷材料表现出与常规化学药剂相同的除磷效果。在长期使用过程中,新型除磷材料对总氮、氨氮、COD 的去除无不利影响,避免了铁、铝盐长期大量投加情况下对生物硝化及除磷效果的影响。新型除磷材料的使用不会造成生化池 pH 值降低,避免了铁、铝盐投加后水解或游离酸加入造成的 pH 值下降,进而对生化以及设备产生不利影响;同时除磷剂的使用有助于改善污泥的沉降性能,降低了 CASS 工艺生化池“跑泥”现象发生的概率。

2.5 应用实践

生产性试验结束以后,A 污水厂决定用新型除

磷材料全面替代铁盐、铝盐等传统除磷剂。2017 年 6 月—2019 年 8 月,A 污水厂完成后置高效沉淀池深度处理工程期间,全厂投加新型除磷材料。2018 年,在新型除磷材料投加量为 3 ~ 4 mg/L、平均进水总磷为 1.73 mg/L、平均进水 COD 约为 80 mg/L、平均进水氨氮约为 17 mg/L、平均进水总氮约为 22 mg/L 的条件下,出水总磷可稳定保持在 0.5 mg/L 以下,氨氮、总氮、COD 等水质指标数据正常,并且污泥沉降性能也得到了改善。

从 A 污水厂长期的生产性试验及应用情况来看,新型除磷材料未对生化系统造成负面影响,该材料有助于改善污泥沉降性能,对生物活性无影响。

从经济角度来看,投加新型除磷材料的除磷药剂成本 ≤ 0.04 元/ m^3 ,相对于投加粉剂 PAC 成本要低(有效铝含量为 28%,投加量为 30 mg/L,成本约为 0.06 元/ m^3),与投加水剂铁盐的基本相当(聚合硫酸铁,铁含量为 11%,投加量约为 60 mg/L,成本约为 0.04 元/ m^3)。

2.6 反应机理及应用探讨

新型除磷材料是一种采用特殊工艺生产的纳米级粉体活性材料,其主要特点在于有效成分比例高(最高可达 98%),其粒径主要分布在数百纳米至数十微米之间,孔隙大小主要分布在 100 nm ~ 2 μm ,在材料成型的机械加工及化学反应阶段,通过特殊工艺形成材料表面及内部较多的微观“晶格缺陷”(即活性位点),使得材料具有活性位点多(活性强)、孔隙发达、比表面积大等优点。

新型除磷材料投加进入生化池后会被污泥包裹,并随着污泥的运动而移动及扩散,进而充满整个生化池,分散性好,由于除磷剂本身的絮凝作用,使其具有改善活性污泥沉降性能的作用;另外,由于该新型除磷材料绝大多数案例的投加量在 20 mg/L 以内,投加该除磷材料不会造成污泥沉降(要造成活性污泥沉降,即出现明显的流动性变差现象,投加量需达到 500 mg/L 以上)。

新型除磷材料巧妙地利用了污水生化系统中溶解氧、电解质、微生物(硫细菌、铁细菌)及好氧厌氧交替等复杂环境和影响因素,当纳米级别的除磷材料进入生化池后,与周围环境(介质)之间发生复杂的微生物电化学作用而使该除磷材料受到“破坏”,从而释放出活性铁离子,释放出的活性铁离子一方面与磷酸根生成难溶性铁盐,另一方面生成的

铁盐通过溶解和吸水发生强烈水解,同时发生聚合反应,生成具有较长线形结构的羟基络合物,这些含铁的羟基络合物能有效降低或消除水体中胶体的 ξ 电位,并通过电中和、吸附架桥及絮体的卷扫作用使胶体凝聚,改善污泥的沉降性能,同时通过沉淀将磷去除。

新型除磷材料进入生化系统后缓慢释放,长期投加可采用自动间歇式投加的方式,灵活方便;由于未引入游离酸,也不会发生金属盐的水解,反应前后体系pH值不会发生明显变化;由于投加量减少,投加除磷剂可采用水力输送、风力输送、管链输送、螺旋输送等多种自动化投加及人工投加方式。

3 结论

① 新型除磷材料的生产性试验结果表明,其具有高效的除磷效果,试验期间未发现投加除磷材料对微生物活性及COD、总氮、氨氮的去除产生负面影响,该方法可作为常规生化及常规化学除磷方法的有效补充,长期投加除磷材料时其用量可以减少。根据实践经验,生化池同步去除1 mg/L的磷酸盐,该新型除磷材料投加量在8~10 mg/L。

② 相对于金属盐类除磷材料,新型除磷材料具有投加量少、高效、缓释、无腐蚀、易运输、方便投加、有助于改善污泥沉降性能等优点,适用于生化池同步除磷,其拥有金属盐类除磷材料不具备的优势,非常适用于SBR类工艺的总磷提标,也适用于氧化沟、AAO等其他工艺的生化池同步除磷,是一种具有应用前景的除磷新材料。

③ 新型除磷材料的优势在于生化池同步除磷,在新一轮提标改造完成后,由于新建高效沉淀池、磁混凝系统,同步除磷会逐渐被后置除磷取代,但对于改善污泥沉降性、实现更高标准、满足更高负荷的除磷需求,新型除磷材料仍有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈则立,朱华静. 铝盐化学除磷对城市污水SBR工艺除磷性能的影响[J]. 现代化工,2020,40(3):203-207.
- CHEN Zeli, ZHU Huajing. Impact of removing phosphorus with aluminum salt on SBR process's phosphorus removal performance for municipal wastewater[J]. Modern Chemical Industry,2020,40(3):203-207 (in Chinese).
- [2] 吕秀彬,杨志宏,付佳,等. 铝盐化学除磷对SBR工艺生物脱氮除磷的影响[J]. 水处理技术,2016,42(6):59-63.
- LÜ Xiubin, YANG Zhihong, FU Jia, *et al.* Study on the influence of aluminum salt flocculant on biological phosphorus and nitrogen removal of SBR[J]. Technology of Water Treatment,2016,42(6):59-63 (in Chinese).
- [3] 姚婧梅. 化学同步除磷药剂对活性污泥系统的影响研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- YAO Jingmei. Effects of Chemical-aid Phosphorus Removal Drug on the Activated Sludge of the Biological Treatment System [D]. Chongqing: Chongqing University,2012 (in Chinese).
- [4] 焦婷婷. 硫酸法钛白生产企业废副产品污染解析与环境风险评估[D]. 济南:山东大学,2017.
- JIAO Tingting. Pollution Analysis and Environmental Risk Assessment of Waste By-product in the Sulphate Process of Titanium Dioxide Production [D]. Jinan: Shandong University,2017 (in Chinese).
- [5] 陈昊,叶飞,李兵,等. 江苏省表面处理行业废酸处置利用现状及其问题分析[J]. 环境工程技术学报,2017,7(6):718-725.
- CHEN Hao, YE Fei, LI Bing, *et al.* Waste acid disposal and utilization status and existing problems of surface treatment industry in Jiangsu Province [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7 (6): 718-725 (in Chinese).
- 作者简介:温关常(1986-),男,广东普宁人,本科,工程师,主要从事污水处理工艺技术开发、环境咨询及环境管理等工作。
- E-mail:463732349@qq.com
- 收稿日期:2021-01-23
- 修回日期:2021-03-02

(编辑:任莹莹)