

A^2/O 氧化沟工艺中 NO_3^- 对生物除磷影响

彭永臻¹, 侯红勋^{1,2}, 孙洪伟¹, 马 娟¹

(1. 北京工业大学 环能学院 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124,

E-mail: best@emails.bjut.edu.cn; 2. 安徽国祯环保节能科技股份有限公司 合肥 230088)

摘 要: 为研究 NO_3^- 对生物除磷的影响, 采用 A^2/O 氧化沟中试对城市污水进行 4 个月的研究, 并结合静态试验和实际 A^2/O 氧化沟污水处理厂运行结果, 研究 NO_3^- 对厌氧释磷影响, 首次全面研究 NO_3^- 对二沉池释磷的影响. 中试试验反应器总有效容积为 375 L. 结果表明, 氧化沟出水 $\rho(NO_3^-) > 5.0 \text{ mg/L}$ 时, 回流污泥带入的 NO_3^- 较多, 不利于磷的释放, TP 去除率随出水 NO_3^- 的升高而降低; 氧化沟出水 $\rho(NO_3^-) < 5.0 \text{ mg/L}$ 时, NO_3^- 较低导致在二沉池进行了内碳源释磷反应, TP 去除率随 NO_3^- 的降低而降低; 静态试验结果证明当 $\rho(NO_3^-) > 0.5 \text{ mg/L}$ 时, NO_3^- 抑制磷的内碳源释放. NO_3^- 降低至 0.5 mg/L 以下时, 发生内碳源释磷, 比内碳源释磷速率为 $0.18 \sim 0.47 \text{ mg/(gVSS} \cdot \text{h)}$; 某污水处理厂运行结果也证明, 二沉池污泥停留时间过长, 发生内碳源释磷致使出水 TP 升高.

关键词: 污水处理; A^2/O ; 氧化沟; 生物除磷; NO_3^-

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)08-1311-04

Effect of nitrate on biological phosphorus removal with anaerobic-anoxic-aerobic oxidation ditch process

PENG Yong-zhen¹, HOU Hong-xun^{1,2}, SUN Hong-wei¹, MA Juan¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China, E-mail: best@emails.bjut.edu.cn;

2. Anhui Genozhen Environmental Protection Sci and Tech Co., Ltd, Hefei 230088, China)

Abstract: In order to study the effect of nitrate on the biological phosphorus removal, the anaerobic - anoxic - aerobic (A^2/O) oxidation ditch (OD) process was adopted to treat the municipal wastewater combined with the captive test for 4 months, meanwhile the operation data of an A^2/O oxidation ditch wastewater treatment plant were analyzed. The effect of nitrate on phosphorus release in the anaerobic zone and in the secondary clarifier was studied. The volume of the whole reactor was 375 L. The result indicated that with the effluent NO_3^- of the OD more than 5.0 mg/L , the phosphorus release was restrained by NO_3^- carried by the returned activated sludge, resulting in the decrease of TP removal rate with the increase of NO_3^- in the effluent. When NO_3^- in the effluent was less than 5.0 mg/L , the TP removal rate was decreased with the decrease of NO_3^- in the effluent due to the phosphorus release happened in the low NO_3^- condition with inner carbon resource acting as an electronic acceptor. The captive test indicated that the phosphorus release with inner carbon resource acting as the electronic acceptor was restrained when NO_3^- was more than 0.5 mg/L in the secondary clarifier, while phosphorus was released with the inner carbon being the electronic acceptor when NO_3^- was less than

收稿日期: 2006-08-14

基金项目: 国家自然科学基金海外青年学者合作研究基金资助

项目 (50628808), 国家高技术研究发展计划资助项目

(2004AA601060); 北京市教委科技创新平台项目

(PXM2008-014204-050843).

作者简介: 彭永臻 (1949—), 男, 博士, 教授, 博士生导师.

0.5 mg/L, and the specific phosphorus release rate was 0.18 - 0.47 mg/(gVSS · h). The operation result of the wastewater treatment plant indicated that retention time of the activated sludge in the secondary clarifier was so long that it would increase the effluent TP due to the phosphorus release with inner carbon resource

Key words: wastewater treatment; A²/O; oxidation ditch; biological phosphorus removal; nitrate

近年来,生物除磷技术在工艺上和理论上均有了新的发展和突破,工艺上从如 A/O 除磷工艺, A²/O 工艺, Bardenpho 工艺到近几年新开发的 UCT 工艺和反硝化除磷工艺^[1-3], 理论上有 WAQ 开发的 ASM2 模型和随后的改进模型 ASM2d^[4]. 关于 NO₃⁻ 对生物除磷的研究也有相关报道, NO₃⁻ 对释磷的影响通常有两种解释, 一为反硝化菌以 NO₃⁻ 为电子受体进行反硝化反应与聚磷微生物 (PAOs) 在厌氧区竞争易降解碳源, 使 PAOs 在厌氧区释磷不充分; 另一解释为 NO₃⁻ 能够抑制 PAOs 释磷^[1-3]. Beril S^[5] 用 SBR 工艺研究生物同时脱氮除磷, 结果发现 NO₃⁻ 能够影响 P 的释放, 大多研究认为 NO₃⁻ 是导致生物除磷效率降低的主要因素^[1,5].

目前关于 NO₃⁻ 对生物除磷的研究多限于 NO₃⁻ 对厌氧释磷的分析和反硝化除磷的研究^[6,7], 而关于 NO₃⁻ 对于二沉池的影响系统的研究较少. 目前, 各国新制定的污水处理厂排放标准对于氮磷的排放要求日益严格, 而同时脱氮除磷的污水处理工艺污泥沉降性能往往较差, 这样活性污泥在二沉池中实际停留时间较长, 污泥在二沉池中释放磷在所难免.

1 试 验

1.1 试验装置

A²/O 动态试验装置由进水水箱, 带前置缺氧、厌氧选择区的氧化沟反应器和二沉池组成, 3 部分有效容积分别为 200 L、280 L 和 95 L, 试验装置示意图如图 1 所示.

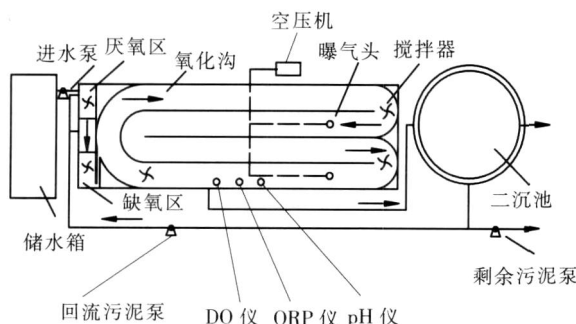


图 1 氧化沟系统实验装置示意图

前置缺氧区、缺氧区和氧化沟的水力停留时间 (HRT) 分别为 0.5 h、1.5 h 和 18 h, 总污泥回流比为

100%, 其中 30% 回流至厌氧区, 70% 回流至缺氧区. 进出水取样位置分别为进水水箱和二沉池出水. 进水由水箱经蠕动泵与回流污泥混合进入前置缺氧区, 混合液与 70% 回流污泥混合经缺氧区后流入氧化沟, 缺氧区和缺氧区分别设搅拌器进行搅拌, 氧化沟内设曝气装置和搅拌推流装置使活性污泥在氧化沟内循环流动, 泥水经二沉池分离后上清液排出系统, 大部分污泥回流入前置缺氧区, 剩余污泥定期排放. 在氧化沟的出水口处设置 DO、ORP、pH 在线测定仪. 静态试验装置为 SBR 反应器, 有效容积为 10 L, 静态试验装置图略.

1.2 活性污泥和试验用水

本研究在北京市某大型氧化沟工艺污水处理厂进行, 接种污泥来自该水厂的回流污泥, 试验用水取自该水厂的曝气沉砂池. 用水为城市生活污水, COD 质量浓度为 166~545 mg/L; BOD₅ 质量浓度为 95~321 mg/L; NH₄⁺ 质量浓度为 29~52 mg/L; TN 质量浓度为 37~73 mg/L; TP 质量浓度为 3.8~10.4 mg/L.

1.3 检测指标及分析方法

检测指标及分析方法见表 1.

表 1 试验分析项目与检测方法

测试指标	分析方法
COD _{Cr}	重铬酸钾快速测定法
NH ₄ ⁺	纳氏试剂光度法
NO ₃ ⁻	麝香草酚光度法
TN	碱性过硫酸钾消解光度法
TP	抗坏血酸-钼蓝分光光度法
DO、ORP、pH	WTW 在线监测仪

2 结果与讨论

2.1 NO₃⁻ 对厌氧释磷的影响

2.1.1 NO₃⁻ 对厌氧区释磷影响静态试验

为研究 NO₃⁻ 对厌氧区释磷影响, 取氧化沟回流污泥静置 2 h, 使内碳源反硝化除去剩余的 NO₃⁻, 然后分为 2 等份, 均按 1:1 比例加入原水, 一份同时加入 KNO₃ 使反应初 NO₃⁻ 质量浓度为 15 mg/L, 缓慢搅拌 2 h, 二者分别为厌氧状态和缺氧状态, 其液相中 PO₄³⁻ 和缺氧状态 NO₃⁻ 质量浓度如图 2 所示.

由图 2可见厌氧状态下 30 min能够快速释磷,30 min平均比释磷速率为 13.2 mg/(gVSS · h),30 min后几乎不再释放磷.而缺氧状态下前 15 min释放磷,随后吸收磷.15 min平均比释磷速率为 12.8 mg/(gVSS · h).缺氧过程,NO₃⁻质量浓度一直降低,液相中 PO₄³⁻也在降低,进行的是缺氧反硝化吸收磷反应,平均比吸磷速率为 1.88 mg/(gVSS · h),比反硝化速率为 1.54 mg/(gVSS · h).缺氧状态下,由于大量 NO₃⁻的存在,反硝化菌与 PAOs竞争易降解碳源进行反硝化反应,使释磷不充分.在碳源不足 PAOs释磷结束后,开始发生 PAOs利用 NO₃⁻作为电子受体吸收磷反应,PAOs能够利用 NO₃⁻吸收磷说明了 NO₃⁻能够抑制 PAOs释放磷.

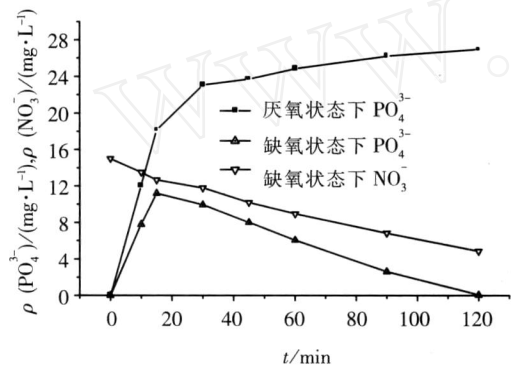


图 2 厌氧和缺氧(NO₃⁻ 15 mg/L)状态下 PO₄³⁻ 和 NO₃⁻ 变化曲线

2.1.2 A²/O氧化沟工艺中试试验

4个月 A²/O氧化沟工艺中试 EBPR 试验中,氧化沟 TP去除率与出水 NO₃⁻ 的关系如图 3所示.

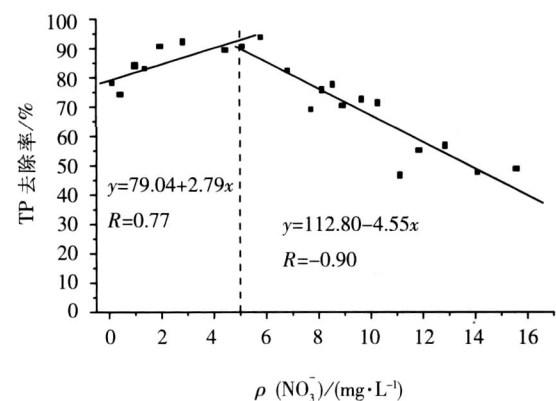


图 3 氧化沟 TP去除率和出水 NO₃⁻ 的关系

在出水 $\rho(\text{NO}_3^-) < 5.0 \text{ mg/L}$ 时,TP的去除率随着出水的 NO₃⁻ 质量浓度降低而降低,但是在出水 $\rho(\text{NO}_3^-) > 5.0 \text{ mg/L}$ 时,TP的去除率随着出水 NO₃⁻ 的升高而降低.

拟合曲线为

$$\text{TP}\% = 79.0 + 2.8 \times \rho(\text{NO}_3^-),$$
$$(\rho(\text{NO}_3^-) < 5.0 \text{ mg/L}, R = 0.77).$$
 (1)

$$\text{TP}\% = 112.8 - 4.6 \times \rho(\text{NO}_3^-),$$
$$(\rho(\text{NO}_3^-) > 5.0 \text{ mg/L}, R = -0.90).$$
 (2)

在 $\rho(\text{NO}_3^-) > 5.0 \text{ mg/L}$ 时,随着 NO₃⁻ 的升高,回流污泥携带入厌氧区的 NO₃⁻ 增加,导致反硝化菌与聚磷菌(PAOs)竞争易降解碳源,由于反硝化菌能够优先夺得易降解碳源进行反硝化反应,致使 PAOs得不到足够的碳源释放磷,从而使得释磷不充分,最终导致 TP去除率下降.另外,NO₃⁻ 还会抑制 PAOs释放磷.

2.2 NO₃⁻ 对二沉池释磷的影响

2.2.1 二沉池释磷静态试验

为研究富磷污泥在二沉池中停留时间过长的释磷规律,取二沉池进水(氧化沟出水)缓慢搅拌 8 h,考察活性污泥内碳源反硝化和内碳源释放磷过程,其结果如图 4所示.

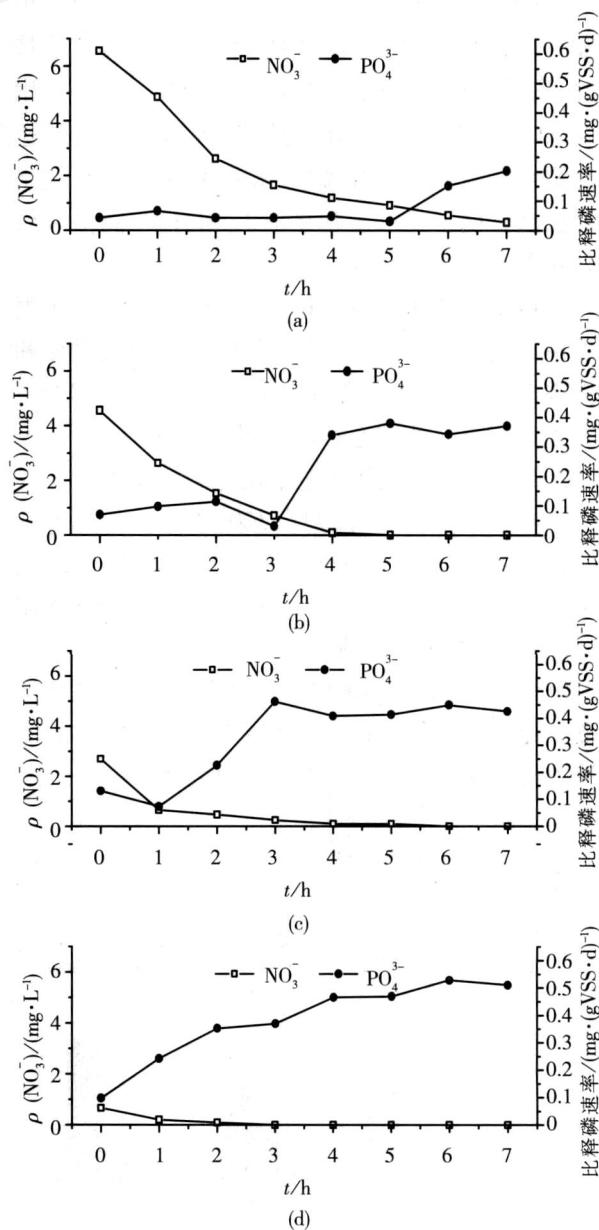


图 4 内碳源释磷过程 NO₃⁻ 和比释磷速率变化曲线

图 4 中 ABCD 分别为 4 次平行试验的试验结果, A, B, C, D 的初始条件为: 温度 18~19 °C, VSS 在 3.4~3.5 g/L.

图 4 中 A, B, C 和 D 的初始 NO_3^- 分别为 6.6 mg/L, 4.6 mg/L, 2.7 mg/L 和 0.7 mg/L, 其内碳源释磷时间分别为 5 h, 3 h, 2 h 和 1 h 初始 NO_3^- 质量浓度越低, 内碳源释磷开始时间越短. $\rho(\text{NO}_3^-) > 0.5 \text{ mg/L}$, 比释磷速率很低, 为 $0.05 \sim 0.08 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, 而在 NO_3^- 降低至 0.5 mg/L 以下, PAOs 利用内碳源呼吸释放磷, 比释磷速率迅速升高. A, B, C 和 D 中平均内碳源释磷速率分别为 $0.18 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, $0.29 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, $0.47 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 和 $0.43 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, 7 h 时液相中 PO_4^{3-} 的质量浓度分别为 2.6 mg/L, 6.0 mg/L, 9.4 mg/L 和 10.9 mg/L.

图 4 说明当 $\rho(\text{NO}_3^-) > 0.5 \text{ mg/L}$ 时, NO_3^- 抑制磷的内碳源释放. 在 NO_3^- 较高时, PAOs 不能利用内碳源释放磷, 只有 NO_3^- 接近完全消耗时, 内碳源释磷才能够得以进行. NO_3^- 越高, 反硝化, NO_3^- 消耗的内碳源也越多, 内碳源的消耗也会影响随后内碳源释磷量. 试验 A, B, C 和 D 结果对比也证明了在二沉池中 NO_3^- 的存在能够有效防止磷的内碳源释放.

以上结果说明在 EBPR 系统, 二沉池中污泥停留时间不宜过长. 在二沉池中, 内碳源反硝化和内碳源释放磷将会顺序发生. 在二沉池中 NO_3^- 的存在能够有效防止磷的内碳源释放.

2.2.2 A^2/O 氧化沟工艺二沉池释磷结果

在某大型污水处理厂, 2006 年 3~5 月份由于污泥膨胀导致二沉池泥位过高, 污泥在二沉池中平均停留时间超过 5 h, 致使出水 TP 经常超标. 图 5 为该污水处理厂 2006 年 4 月 28 日 3 个二沉池 A, B 和 C 的进出水 (二沉池进水为氧化沟曝气池处理后的活性污泥) 和 3 个池子对应的回流污泥液相中 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的检测结果.

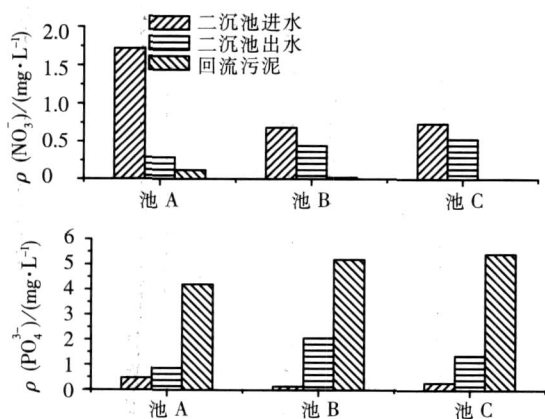


图 5 3 个二沉池进出水和回流污泥 NO_3^- 和 PO_4^{3-}

由图 5 可见, 在二沉池中发生了内碳源反硝化反应和内碳源释磷反应. 3 个二沉池 A, B 和 C 进水的 PO_4^{3-} 分别为 0.47 mg/L, 0.13 mg/L 和 0.28 mg/L, 而该污水处理厂进水 TP 为 6~8 mg/L, 可见该水厂具有良好的生物除磷能力, 但是由于二沉池的泥位过高致使富磷污泥在二沉池中将磷释放出来, 从而使出水 TP 超标. 活性污泥沉降能力较差, 在二沉池中停留时间过长, 加之进入二沉池中 NO_3^- 质量浓度较低 (均在 2.0 mg/L 以下), 所以在二沉池中 NO_3^- 较快被还原, 在二沉池下方, 污泥平均停留时间更长, 反硝化更加彻底, 3 个二沉池回流污泥中的 NO_3^- 均在 0.2 mg/L 以下. 二沉池 A, B 和 C 出水的 PO_4^{3-} 的质量浓度分别为 3 个二沉池进水 PO_4^{3-} 的 1.9, 15.9 和 4.9 倍, 而回流污泥中的 PO_4^{3-} 的质量浓度分别为 3 个二沉池进水 PO_4^{3-} 的 8.9, 39.9 和 19.3 倍. 图 5 中的二沉池 A 释磷量与其他两个对比相对较少, 其进水活性污泥中 NO_3^- 质量浓度高于其他两者, 这也证明了当二沉池污泥停留时间较长时, NO_3^- 能够减缓二沉池中污泥释放磷, 起到一个“释磷抑制”的作用.

2.2.3 A^2/O 氧化沟工艺中试试验

考察 4 个月 A^2/O 氧化沟工艺中试 EBPR 试验 TP 去除率和出水 NO_3^- , 在出水 $\rho(\text{NO}_3^-) < 5.0 \text{ mg/L}$ 时, 氧化沟工艺 TP 去除率随出水 NO_3^- 质量浓度的降低而降低, 如图 2 所示. 其原因为二沉池中磷的释放导致表观 TP 去除率下降. 若以曝气池出水 NO_3^- 为参考而不是以二沉池出水 NO_3^- 为参考则 $\rho(\text{NO}_3^-) < 5.0 \text{ mg/L}$ 状态下, TP 去除率维持在 90% 以上.

在污泥沉降性能较差时, 一方面可采取加大污泥回流比, 降低污泥在二沉池中停留时间; 另一方面适当加大曝气量, 提高进入二沉池中 NO_3^- 的质量浓度, 从而抑制在二沉池中磷的释放.

3 结论与建议

1) 在本工艺试验状态下, 氧化沟出水 $\rho(\text{NO}_3^-) > 5.0 \text{ mg/L}$ 时, 回流污泥带入较多的 NO_3^- 不利于生物除磷, TP 去除率随出水 NO_3^- 的升高而降低.

2) 本工艺试验状态下, 氧化沟出水 $\rho(\text{NO}_3^-) < 5.0 \text{ mg/L}$ 时, TP 去除率随 NO_3^- 的降低而降低, 其原因为二沉池中 PAOs 利用内碳源进行释磷反应, 使出水 TP 含量升高.

(下转第 1328 页)

著, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率可高达 75% 以上, TN 的去除率可达 52% 左右, 便于后续达标处理。

3) 控制进水 pH 为 1.5~3.0, 水力停留时间为 60 min, $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为 1.1:1.0, 混凝 pH 为 8.5~9.0 和沉降时间为 40 min 时, 处理效果最佳。

4) 微电解法对各种高含氮、高浓度难降解有机物的废水处理经济可行, 该工艺占地面积小, 投资和运行费用低, 用废刚玉粉末取代活性炭, 不仅能有效地处理焦化行业等毒性强、有机物难降解、含氮高的工业废水, 而且可以废物利用, 获得以废治废的环境效益和经济效益。

参考文献:

- [1] 朱虹. 印染废水处理技术 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.
- [2] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的应用 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4):

69 - 72

- [3] 顾毓刚, 黄雪娟, 刘东航. 微电解法处理工业废水技术的试验 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(3): 26 - 27.
- [4] JOHNSON T L. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2634 - 2640.
- [5] J N Xie Application of iron chips in industry wastewater [J]. Industry Waster Treatment, 1989, 9(6): 73 - 76.
- [6] CH N Pao-huang, HUANG Wen-wang, CH U Pei-chun Nitrate reduction by metallic iron [J]. Wat Res, 1998, 32(8): 2257 - 2264.
- [7] 耿艳楼, 钱易, 顾夏声. 简捷硝化 - 反硝化过程处理焦化废水的研究 [J]. 环境科学, 1993, 14(3): 2 - 6.
- [8] 袁林江, 彭党聪, 王志盈. 短程硝化 - 反硝化生物脱氮 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(2): 29 - 31.
- [9] 高大文, 彭永臻, 郑庆柱. SBR 工艺中短程硝化反硝化的过程控制 [J]. 中国给水排水, 2002, 18(11): 13 - 18.

(编辑 刘 彤)

(上接第 1314 页)

3) 静态试验结果证明当 $\rho(\text{NO}_3^-) > 0.5 \text{ mg/L}$ 时, NO_3^- 抑制磷的内碳源释放. 在 NO_3^- 较高时, PAOs 不能利用内碳源释放磷, 只有 NO_3^- 接近完全消耗时, 内碳源释磷才能够得以进行. NO_3^- 越高, 反硝化 NO_3^- 消耗的内碳源也越多, 内碳源的消耗也会影响随后内碳源释磷量. 在二沉池中 NO_3^- 的存在能够有效防止磷的内碳源释放。

4) 实际污水处理厂结果也证明污泥膨胀时期, 二沉池的泥位过高, 污泥停留时间过长, 富磷污泥在二沉池中将磷释放出来, 致使出水 TP 超标。

建议在污水处理实际运行过程中, 充分利用 NO_3^- 与生物除磷的关系, 缓解同时脱氮除磷的矛盾, 化害为利. 根据同时脱氮除磷工艺的实际情况, 将出水 NO_3^- 控制在一定范围内, 既要防止过量的 NO_3^- 对厌氧释磷产生抑制和减弱反硝化菌与 PAOs 在碳源上的竞争, 又要防止进入二沉池中 NO_3^- 过低, 使二沉池中发生内碳源释磷。

参考文献:

- [1] JANSSEN P M J, 著. 生物除磷设计与运行手册 [M].

祝贵兵, 彭永臻, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 200.

- [2] ROBERT J, M NO T, ONUKIM. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2003(27): 99 - 127.
- [3] Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineer Treatment and Reuse (Fourth Edition) [M]. New York: McGraw - Hill, 2003.
- [4] HENZE M, GUYER W, M NO T, et al Activated sludge model no. 2d, ASM 2D [J]. Wat Sci Tech, 1999(39): 165 - 182.
- [5] BER L SA, AYSENUR U. The effect of an anoxic zone on biological phosphorus removal by a sequential batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2004(94): 1 - 7.
- [6] 王亚宜, 彭永臻, 甘一萍. A_2N 反硝化除磷脱氮系统处理生活污水研究 [J]. 高技术通讯, 2004(1): 83 - 86.
- [7] HU J Y, ONG S L, NG W J, et al A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors [J]. Water Research, 2003(37): 3463 - 3471.

(编辑 刘 彤)