

亚硝酸盐积累对 A^2O 工艺生物除磷的影响

曾薇, 李磊, 杨莹莹, 张悦, 彭永臻*

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 常温条件下, 通过控制好氧区 DO 浓度为 0.3~0.5 mg/L, 同时增大系统内回流比以降低系统好氧实际水力停留时间 (actual hydraulic retention time, AHRT), 在处理低 C/N 比实际生活污水的 A^2O 工艺中成功启动并维持了短程硝化反硝化。但随着系统出水亚硝酸盐含量的升高, 系统对磷的去除效果逐渐恶化。当好氧区亚硝酸盐浓度 > 19 mg/L 时, 系统出水磷浓度大于进水磷浓度, 系统处于净释磷状态。通过对原水 COD 浓度、反应区温度、pH 值、游离亚硝酸浓度 (free nitrous acid, FNA) 等分析, 表明碳源不足及短程硝化引起的亚硝酸盐积累影响了聚磷菌厌氧释磷和好氧吸磷; 尤其是好氧区较高的 FNA 浓度 (HNO_2-N 0.002~0.003 mg/L) 对聚磷菌好氧吸磷的抑制是导致系统除磷效果恶化的直接原因。通过外投碳源提高原水 COD 浓度, 提高了聚磷菌厌氧释磷合成 PHA 的能力; 同时增强了系统的反硝化能力, 降低好氧区亚硝酸盐浓度, 从而降低 FNA 对聚磷菌好氧吸磷的抑制程度, 系统的除磷性能可迅速恢复; 系统对磷的去除率可达 96% 以上。

关键词: A^2O 工艺; 生活污水; 亚硝酸盐; 短程脱氮; 除磷

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2105-08

Effect of Nitrite Accumulation on Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) in A^2O Process Treating Domestic Wastewater

ZENG Wei, LI Lei, YANG Ying-ying, ZHANG Yue, PENG Yong-zhen

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: At normal temperature, short-cut nitrification and denitrification was achieved in a lab-scale A^2O process treating low C/N ratio domestic wastewater by controlling DO concentration of 0.3-0.5 mg/L and increasing the internal reflux ratio to decrease the actual aerobic HRT. However, the phosphorus removal in A^2O process was deteriorated with the increasing of the nitrite concentration in the effluent. The factors causing phosphorus removal deterioration, such as the influent COD concentrations, temperature, pH and free nitrous acid (FNA) were systematically analyzed. Experimental results showed that the nitrite accumulation resulting from short-cut nitrification affected anaerobic P release and aerobic P uptake. Especially, the higher FNA concentration (HNO_2-N 0.002-0.003 mg/L) in the aerobic zone significantly inhibited the aerobic P uptake, which was the major reason causing P removal deterioration. Through adding the carbon sources in influent to enhance anaerobic P release and denitrification, the nitrite and FNA concentrations in the aerobic zone were decreased, and the P removal was recovered. More than 96% of $PO_4^{3-}-P$ could be removed in A^2O process.

Key words: A^2O process; domestic wastewater; nitrite; short-cut nitrification and denitrification; phosphorus removal

向自然水体中过量地排放磷, 会导致水体的富营养化, 破坏水体生态环境。目前, 化学沉淀除磷和强化生物除磷技术 (enhanced biological phosphorus removal, EBPR) 是污水除磷的主要方法。大部分 EBPR 系统在除磷的同时, 通过硝化反硝化作用对污水中的氮进行去除。亚硝酸盐和硝酸盐是硝化过程中的产物, 许多研究者已经对硝酸盐对生物除磷的影响及其机制进行了较为深入的研究^[1,2]。但目前仅有少量文献报道了亚硝酸对聚磷菌生物除磷的影响。已有研究表明, 亚硝酸盐对聚磷菌缺氧吸磷和好氧吸磷都有抑制作用^[3,4]。这些研究大多基于 SBR 反应器, 在缺氧或者好氧吸磷初始阶段向反应器中人工投加亚硝酸盐, 通过控制不同条件下 (如温度、pH、碳源等) 研究亚硝酸盐对聚磷菌好氧吸磷和缺氧吸磷的影响^[5,6]。目前, 鲜见文献报道亚硝酸

盐对处理实际生活污水的 A^2O 连续流工艺除磷效果的影响。本研究采用 A^2O 连续流工艺处理实际生活污水, 在实现短程硝化的基础上分析了亚硝酸盐积累对 A^2O 工艺除磷效果的影响, 以期为提高亚硝酸型 A^2O 工艺的除磷效果奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验采用的 A^2O 试验装置如图 1 所示。该装置由合建式的预缺氧-厌氧-缺氧-好氧反应器和二沉

收稿日期: 2009-11-17; 修订日期: 2010-01-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50878005); 北京市自然科学基金项目 (8102005); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金项目 (121076)

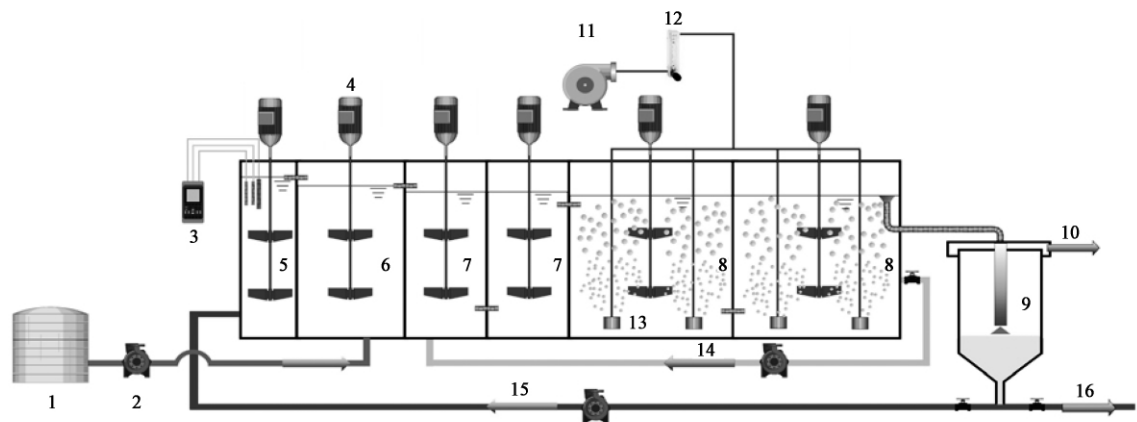
作者简介: 曾薇 (1974~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为污水生物处理, E-mail: zengwei_1@263.net

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

池组成. 其中合建式反应器有效容积 80 L. 试验期间将合建式反应器分为 6 个格室, 其中第 1 格室为预缺氧区、第 2 格室为厌氧区, 第 3、4 格室为缺氧区, 剩下的 2 个格室为好氧区; 预缺氧区、厌氧区、缺氧区和好氧区的容积比为 1:2:3:6. 在预缺氧区、厌氧区、缺氧区和好氧区均安装搅拌器以提供充分的搅拌, 好氧区通过固定在反应器底端的曝气头供气.

为避免返混现象对试验结果的影响, 各格室间均以连通管相连; 预缺氧区和厌氧区出水采用溢流形式. 二沉池采用竖流式沉淀池, 有效容积为 24 L.

试验进水全部进入厌氧区; 回流污泥进入预缺氧区; 内循环混合液由好氧区最后一个隔室回流到缺氧区第一隔室. 试验进水、回流污泥和内循环混合液流量均采用蠕动泵控制.



1. 原水箱; 2. 蠕动泵; 3. WTW 测定仪; 4. 电动搅拌器; 5. 预缺氧区; 6. 厌氧区; 7. 缺氧区; 8. 好氧区
9. 二沉池; 10. 出水; 11. 空气泵; 12. 流量计; 13. 曝气头; 14. 内回流; 15. 污泥回流; 16. 剩余污泥

图 1 A²O 工艺试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of A²O process

1.2 试验用水及污泥

本试验取自某生活小区化粪池的实际生活污水作为试验用水, 原水水质指标如表 1 所示. 该污水属于典型的低 C/N 比生活污水, 平均 C/N 比仅为 2.53. 试验过程中仅在第 5 阶段, 向该生活污水中投加一定量的乙酸钠作为外碳源, COD 投加当量为 50 mg/L. 接种污泥取自北京某城市污水处理厂二沉池回流污泥, 属全程硝化污泥.

表 1 原水水质

Table 1 Characteristics of the raw wastewater

水质指标	范围	平均值
COD/mg·L ⁻¹	105.4 ~ 270.6	177.5
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	55.5 ~ 80.7	69.4
TN/mg·L ⁻¹	59.6 ~ 85.6	73.7
C/N	1.84 ~ 3.85	2.53
pH	7.12 ~ 7.46	7.29

1.3 分析测试方法

试验分析方法均采用国家规定的标准方法^[7], 项目包括 COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P 等, 水样经滤纸过滤后进行分析测定. TN 采用 Multi NC 3000 总氮测定仪进行测定. PHA 的测定参照文献

[8], 采用高纯 N₂ 作为载气, 气相色谱为 Agilent 6890N, 色谱柱型号为 Agilent DB-1 型. 糖原的测定采用蒽酮比色法^[8]. pH 和 DO 的检测均采用德国 WTW-Multi-340i 便携式在线测定仪进行测定.

1.4 试验方案

试验分为 5 个阶段进行, 反应器在每个阶段的运行参数如表 2 所示. 试验期间, 每个试验阶段均在系统调整后稳定运行 1~2 周后进行采样分析. 反应器内水温通过温控装置控制在 23~26℃. 通过从二沉池底部排泥, 控制系统 SRT 在 15~20 d, 反应器内 MLSS 为 (2 500 ± 500) mg/L.

表 2 A²O 工艺处理实际生活污水试验方案

Table 2 Experimental scheme in A²O process treating domestic wastewater

试验阶段	HRT/h	HRT/h		AHRT/h		DO/mg·L ⁻¹
		缺氧	好氧	缺氧	好氧	
I (1 ~ 22 d)	13.96	3.82	7.45	0.64	1.24	0.1 ~ 0.3
II (23 ~ 40 d)	9.31	2.54	4.97	0.53	1.03	0.3 ~ 0.5
III (41 ~ 68 d)	9.31	2.54	4.97	0.44	0.86	0.3 ~ 0.5
III (69 ~ 80 d)	9.31	2.54	4.97	0.53	1.03	0.3 ~ 0.5
III (81 ~ 88 d)	11.63	3.18	6.21	0.53	1.03	0.3 ~ 0.5
IV (89 ~ 120 d)	13.96	3.82	7.45	0.53	1.03	0.3 ~ 0.5
V (121 ~ 132 d)	13.96	3.82	7.45	0.80	1.55	0.3 ~ 0.5

2 结果与讨论

2.1 短程硝化在 A^2O 工艺中的实现

实现短程硝化反硝化的关键在于抑制亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)的活性或生长速率,造成氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)的数量或者活性在硝化系统中占优势,使活性污泥系统内的氨氧化速率大于系统内的硝化速率,从而导致亚硝酸盐的积累.已有研究表明, AOB 的氧饱和常数为 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg/L}$, NOB 的氧饱和常数为 $0.7 \sim 1.8 \text{ mg/L}$ ^[10]. 这说明 AOB 相对于 NOB 对

溶解氧具有更强的亲和力,低 DO 浓度下 AOB 的生长速率大于 NOB 的生长速率^[11]. 因此,本研究拟采取低 DO 浓度的运行方式强化 AOB 的竞争优势. 试验第 1 阶段 DO 浓度控制在 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/L}$, 但如图 2 所示,该阶段并没有发生 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累,氨氮去除率也较低($30\% \sim 40\%$). 可见过低的 DO 浓度($0.1 \sim 0.3 \text{ mg/L}$)抑制了 AOB 将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的速率,而较长的好氧 AHRT (1.24 h)也为 NOB 将产生的少量 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氧化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 提供了充足的时间,从而无法形成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累.

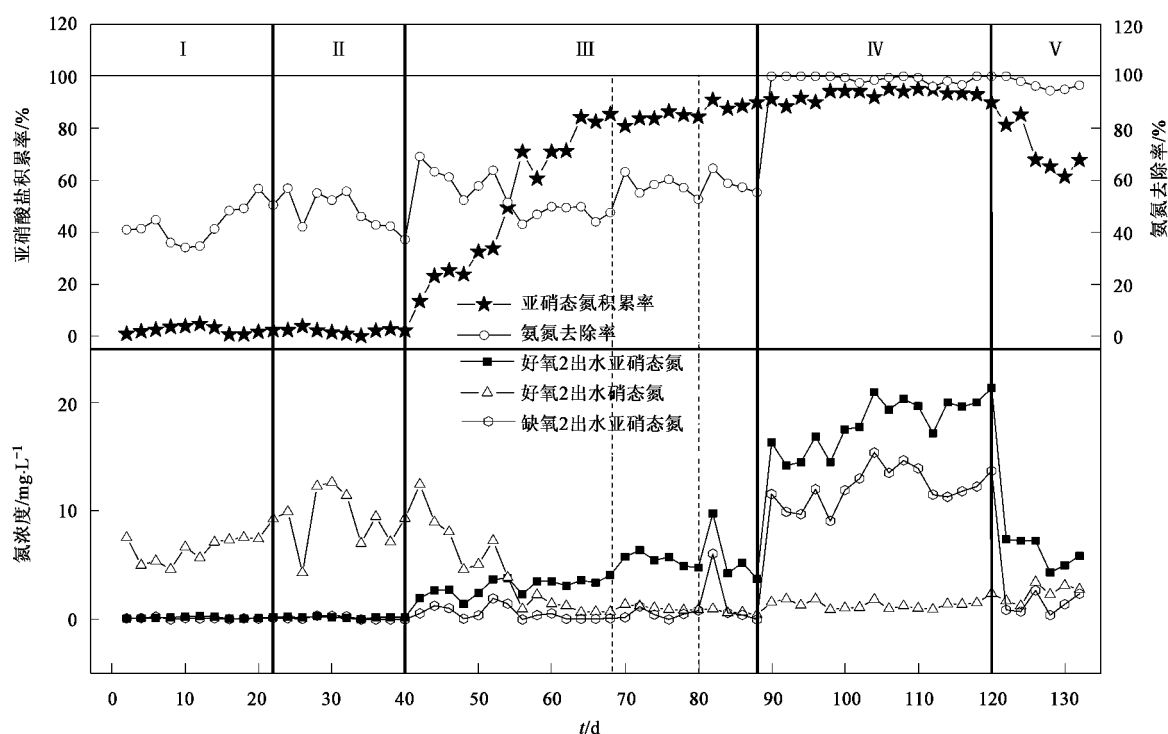


图 2 亚硝酸盐积累率变化

Fig. 2 Nitrite accumulation rates

试验第 2 阶段,将 DO 控制在 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg/L}$, 同时提高系统负荷,但该阶段仍没有 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的迹象. 随后试验第 3 阶段前期($41 \sim 68 \text{ d}$),在保持进水流量不变的情况下,通过增大内回流流量将系统好氧 AHRT 降低为 0.86 h ,避免 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在好氧区进一步被 NOB 氧化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,并通过低 DO 浓度抑制 NOB 活性. 好氧 2 出水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率逐渐上升,最后稳定在 80% 以上. 但由于系统 HRT 较短,低 DO 浓度下并不能对氨氮完全去除. 在第 3 阶段中期($69 \sim 80 \text{ d}$),保持进水流量不变的情况下,将好氧 AHRT 恢复到 1.03 h ,期间 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率仍保持

在 80% 以上. 说明通过第 3 阶段前期($41 \sim 68 \text{ d}$)的驯化培养,系统中的 NOB 已经被有效地抑制或淘洗掉; AOB 的活性得到增强,种群数量得到富集. 在随后的试验阶段,将 HRT 由 9.31 h 逐渐延长至 11.63 h (第 3 阶段后期)和 13.96 h (第 4 阶段)来提高系统对氨氮的去除效果;在降低进水流量的同时,适当调高内回流流量,保持好氧 AHRT 在 1.03 h . 如图 2 所示,通过各个阶段的调节,第 4 阶段 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率稳定在 90% 左右,系统对氨氮的去除率也稳定在 95% 以上.

在试验第 5 阶段通过降低内回流量,将好氧

AHRT 调整为 1.55 h, 导致该阶段系统的亚硝酸盐积累率有所降低. 可见对于连续流系统, 较短的好氧 AHRT 对稳定系统短程硝化起着至关重要的作用.

2.2 A^2O 系统对 TN 和 $PO_4^{3-}-P$ 的去除

如图 3 所示, 试验第 1~3 阶段, 在好氧区低 DO 浓度 (0.3~0.5 mg/L)、系统好氧 HRT 仅为 4.97 h 的情况下, 系统硝化性能较差; NH_4^+-N 平均去除率仅为 50.9%, TN 去除率为 41.8%. 在试验第 4 阶

段, 通过延长系统好氧 HRT 至 7.45 h, NH_4^+-N 去除率可达 95% 以上. 由于此时系统成功启动短程硝化, 出水中 $NO_2^- -N$ 积累率平均值为 93.6%; 在 C/N 比平均值仅为 2.34 的情况下, 此阶段 TN 平均去除率高达 75.4%. 第 5 阶段通过向原水中投加外碳源, 将进水 C/N 比平均值提高到 3.01, 系统的 TN 去除率也随之提高到 84.9%; 出水 TN 平均值为 9.2 mg/L, 以 $NO_2^- -N$ 为主 (6.2 mg/L); 出水 TN 满足 GB 18918-2002 中的一级 A 标准.

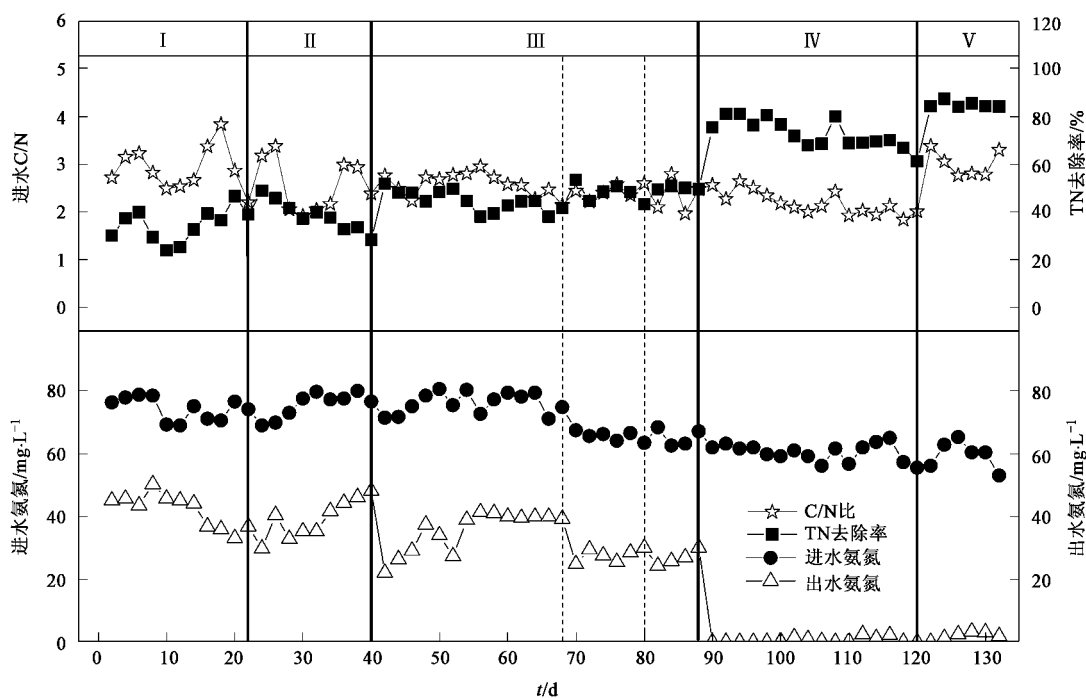


图 3 A^2O 系统对氮的去除

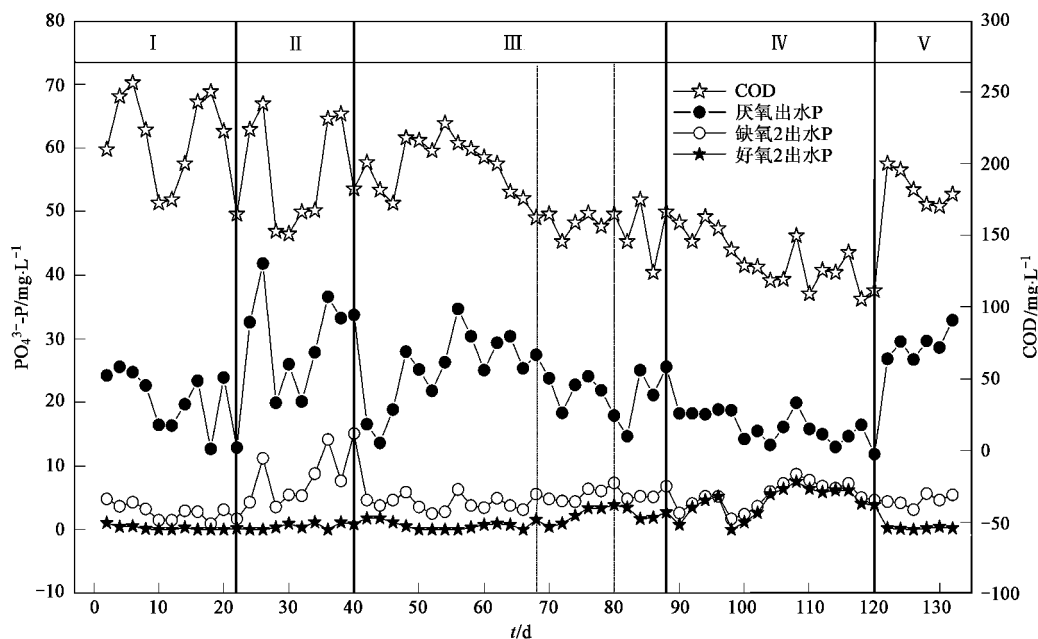
Fig. 3 N removal in A^2O process

图 4 是试验期间 A^2O 系统对 $PO_4^{3-}-P$ 的去除效果. 在试验第 1~3 阶段前期 (0~68 d), 系统进水 COD 浓度波动较大, 直接影响聚磷菌在厌氧区的释磷量, 导致该期间厌氧出水 $PO_4^{3-}-P$ 浓度波动也较大; 但系统对 $PO_4^{3-}-P$ 的去除效果较好, 好氧 2 出水 $PO_4^{3-}-P$ 浓度平均值为 0.37 mg/L. 在试验第 3 阶段后期 (69~88 d), 原水 COD 浓度逐渐下降, 此期间亚硝酸盐积累率和绝对含量逐渐上升; 系统对 $PO_4^{3-}-P$ 的去除效果也逐渐恶化, 好氧 2 出水 $PO_4^{3-}-P$ 浓度平均值为 2.39 mg/L. 在试验第 4 阶段, 由于进水 COD 平均值仅为 142 mg/L, 导致该阶段厌氧段释磷量大幅降低, 系统的除磷能力进一步恶化. 与缺氧段相比, 该阶段好氧区除磷能力大幅下降, 好氧 2 出水 $PO_4^{3-}-P$ 平均值为 4.12 mg/L. 在第 4 阶段后期,

当好氧 2 出水 $NO_2^- -N$ 浓度平均值在 19 mg/L 以上时, 好氧 2 出水 $PO_4^{3-}-P$ 浓度甚至大于进水 $PO_4^{3-}-P$ 浓度, 系统整体处于净释磷状态. 在试验第 5 阶段, 通过外碳源的投加, 提高了进水 C/N 比; 聚磷菌厌氧释磷量上升, 系统的除磷性能明显改善, 好氧区的除磷能力得到恢复, 好氧 2 出水 $PO_4^{3-}-P$ 平均值仅为 0.1 mg/L, 满足 GB 18918-2002 中的一级 A 标准.

2.3 亚硝酸型 A^2O 工艺除磷效果影响因素分析

在本试验第 4 阶段, A^2O 系统成功启动短程硝化后系统的除磷效果却逐渐恶化. 已有研究表明, pH 值、温度、微生物菌群结构、厌氧段亚硝酸和硝酸盐的存在、原水中挥发性有机酸 (volatile fatty acid, VFA) 组分的缺失以及缺氧、好氧段亚硝酸盐的存在都会影响 EBPR 系统的除磷效果 [6, 12~15].

图4 A²O 系统对PO₄³⁻-P的去除Fig. 4 PO₄³⁻-P removal in A²O process

温度对聚磷菌除磷效果的影响较小^[13]. 有研究指出, 温度较低将会导致聚磷菌吸放磷速率的降低. 当温度较低时应适当延长水力停留时间, 以满足系统的除磷效果^[16]. 温度对于 EBPR 系统中聚糖菌 (glycogen accumulating organisms, GAOs) 和聚磷菌 (phosphorus-accumulating organisms, PAOs) 的竞争也有影响, 当温度为 10℃ 时, PAOs 处于优势生长, 而此时 GAO 的新陈代谢活动已经受到抑制; 在 20℃ 时, PAOs 仍处于优势生长; 但当温度 > 30℃ 时, GAOs 将会处于优势生长. 故当 EBPR 系统在高温下长期运行, 将会导致 GAOs 的富集, 影响厌氧段 PAOs 对有机碳源的吸收, 从而导致除磷系统的崩溃^[13]. 但本试验期间, 系统温度均控制在 23 ~ 26℃ 之间, PAOs 处于优势生长; 该温度下 PAOs 的吸磷速率也不会受到影响, 可见温度并不是第 4 阶段除磷效果恶化的原因.

pH 值对 PAOs 厌氧放磷、缺氧吸磷和好氧吸磷具有重要影响^[12, 17]. 已有研究表明, 在厌氧反应期间如果反应器内 pH 值在 6.4 以下, 酸溶性作用将会导致聚磷菌向体外大量释磷, 却不能够在体内合成 PHA, 导致聚磷菌在后续缺氧或好氧条件下不能够充分吸磷, 从而破坏系统的除磷效果^[18, 19]. 而当厌氧段 pH 值在 6.5 ~ 8.5 时, 随着 pH 值的上升, 聚磷菌消耗单位质量的 VFA 将释放更多的磷, 但聚磷菌吸收一定量 VFA 所合成 PHA 的组分和含量相对

稳定^[20, 21]. 所以当厌氧段 pH 值长期偏高时, 将会导致聚磷菌在后续吸磷过程中体内 PHA 含量不足, 从而破坏系统除磷效果^[18]. 当反应区 pH 值在 7.8 以上时将会导致污水中的 PO₄³⁻-P 发生化学沉淀. 对于 A²O 工艺来说, 好氧段硝化将会导致 pH 值在好氧段沿程下降, 当 pH 值降低到一定水平, 沉淀的磷可能会重新溶解于污水中, 而好氧区后续水力停留时间可能不足以满足聚磷菌对 PO₄³⁻-P 的完全吸收. 此外, 聚磷菌在好氧区前期的内源呼吸也将会消耗体内的 PHA; 体内 PHA 组分的减少亦会造成聚磷菌不能对再溶的 PO₄³⁻-P 进行有效的吸收^[22, 23]. 在该情况下的长期运行必定会影响系统的除磷效果. 经长期监测发现, 在本试验的第 4 阶段 A²O 系统的各个格室的 pH 值均维持在 7.15 ~ 7.6 之间, 既不会产生酸溶性无效释磷, 也不会造成厌氧段磷的过度释放和 PO₄³⁻-P 沉淀, 由此可知 pH 并不是第 4 阶段系统除磷效果恶化的原因.

如果厌氧段存在亚硝酸盐或者硝酸盐, 反硝化菌将会与 PAOs 争夺原水中的有机碳源, 优先进行反硝化反应, 导致 PAOs 不能充分释磷, 从而影响其在后续缺氧段和好氧段吸磷^[1]. 在实现短程硝化的第 4 阶段, 预缺氧区出水中的 NO₂⁻-N 含量平均在 5.7 mg/L 左右, 这部分亚硝酸盐在厌氧区通过反硝化作用得以去除. 如图 4、图 5 所示, 第 4 阶段由于原水 COD 浓度的降低以及预缺氧区有剩余亚硝酸

盐进入厌氧区,造成 PAOs 在厌氧区释磷量较低,PAOs 体内合成的 PHA(包括 PHB、PHV 和 PH2MV;其中 PH2MV 未检出)含量较少;从而导致 PAOs 在缺氧段和好氧段对磷的吸收能力不足,系统除磷效果恶化.通过第 5 阶段外碳源的投加后,原水中 VFA 组分含量升高.而原水 C/N 比的提高强化了系统的反硝化能力,预缺氧区出水 NO_2^- -N 浓度平均值降为 2.3 mg/L .如图 5 所示,在厌氧段 PAOs 能够充分释磷并在体内合成较多的 PHA 组分,在缺氧段和好氧

段能够充分吸磷,从而改善了系统的除磷效果.可见原水中 COD 含量较低及厌氧区亚硝酸盐的存在是导致 A^2O 工艺除磷效果恶化的主要原因之一.

如图 5(c)和 5(d)所示,虽然第 4 阶段合成的 PHA 量低于第 5 阶段,但在第 4 阶段好氧段 PAOs 体内仍含有少量的 PHA 可供利用.可见亚硝酸型 A^2O 工艺除磷效果恶化不仅仅是由于原水中 COD 含量较低以及有亚硝酸盐进入厌氧区使 PAOs 释磷量较少、合成 PHA 能力不足.

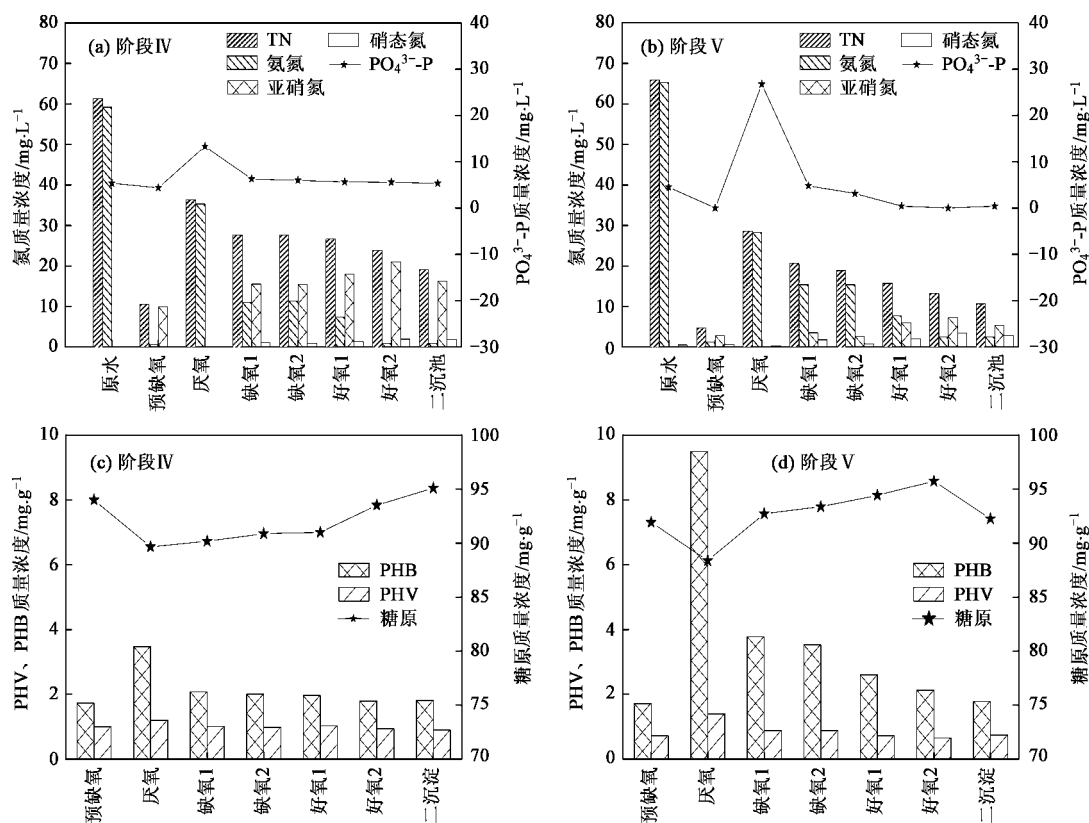


图 5 不同试验阶段 A^2O 系统内水质参数及内含物沿程变化

Fig. 5 Variations of water quality parameters and sludge contents along the reactor in different phases

除原水 COD 浓度较低、有亚硝酸盐进入厌氧区外,第 4 阶段缺氧区 and 好氧区的 NO_2^- -N 浓度明显高于前 3 个阶段.目前研究表明, NO_2^- -N 对好氧吸磷速率和缺氧吸磷速率都会产生影响,其中好氧吸磷相对于缺氧吸磷更容易受到 NO_2^- -N 的影响^[31].Zhou 等^[24]研究表明游离亚硝酸(free nitrous acid, FNA)是聚磷菌吸磷的直接抑制剂,FNA 对缺氧吸磷抑制浓度阈值(以 HNO_2 -N 计,下同)为 0.002 mg/L ,完全抑制浓度为 0.02 mg/L ,同时聚磷菌的反硝化能力也被抑制.李玲玲等^[25]研究表明,当 FNA 浓度为 0.0002 mg/L 时即对聚磷菌好氧吸磷产生较强的抑

制作用,抑制系数为 0.35 ;FNA 浓度为 0.0004 mg/L 时,抑制系数高达 0.61 .目前研究认为 FNA 对好氧吸磷的抑制主要有以下两点原因:①FNA 能够通过细胞膜,降低 PAO 细胞内的 pH 值.为了降低 pH 梯度,质子被排出到细胞膜外,从而使质子推动力降低.质子推动力一方面用来运输磷酸盐,另一个作用是在三磷酸腺苷酶的作用下合成 ATP.质子推动力的降低导致了 ATP 合成量的减少,使得 ATP/ADP 比率较低,从而降低了聚磷酸盐的生成量,致使磷酸根的吸收量减少^[26].②FNA 对微生物的毒害主要作用于细胞膜,并能抑制微生物的代谢活性.

PAOs 细胞内存在硝酸盐还原酶、一氧化氮还原酶和一氧化二氮还原酶. 在好氧条件下, PAOs 能够将 FNA 依次还原为 NO、N₂O 和 N₂. 其中 NO₂⁻ 和 NO 能够与氧呼吸还原酶反应, 其生成物抑制了 PAO 好氧呼吸, 从而抑制 ATP 产生. 由于 ATP 的生成受到抑制, 使得 PAO 体内糖原的再生、多聚磷酸盐的合成和细胞的生长等生理活动受到影响, 从而抑制了聚磷菌对磷的吸收. Yoshida 等^[27] 基于该理论对 ASM2d 模型进行了修正, 并通过小试试验验证了新模型的可靠性. FNA 与溶液中 pH 值等条件有关, 可根据公式(1)计算:

$$FNA = \left(\frac{46}{14} \right) \times \left(\frac{NO_2^- - N}{K_a \times 10^{pH}} \right) \quad (1)$$

式中 K_a 为离子平衡常数, $K_a = e^{-2.300/(273+t)}$.

本试验第 4 阶段缺氧区 NO₂⁻-N 平均值为 13.2 mg/L, pH 值在 7.35 ~ 7.45 之间; 好氧区 NO₂⁻-N 平均值为 19.1 mg/L, pH 值在 7.25 ~ 7.35 之间, 温度在 23 ~ 26℃. 经计算可得缺氧区 FNA 在 0.001 ~ 0.002 mg/L 之间, 该值小于文献中所报道的 FNA 对 PAO 缺氧吸磷抑制的阈值. 可见, 亚硝酸盐对本试验中的 A²O 系统的缺氧吸磷并不会产生明显的抑制作用. 而好氧区 FNA 在 0.002 ~ 0.003 mg/L 之间, 该值远大于文献中所报道的 FNA 对好氧吸磷的完全抑制浓度^[3, 4, 14, 15]. 可见 FNA 对好氧吸磷抑制是导致 A²O 工艺除磷效果恶化的直接原因. 经计算第 4 阶段好氧吸磷速率 [P/(MLVSS·t)] 平均值仅为 0.39 mg/(g·h). 在试验第 5 阶段投加外碳源后, 系统好氧区的 NO₂⁻-N 平均值降为 3 mg/L, FNA 也降为 0.000 2 mg/L 左右. 虽然 FNA 对 PAO 吸磷的速率仍有部分抑制作用, 但由于该阶段缺氧区出水 PO₄³⁻-P 含量仅为 4 ~ 5 mg/L, 而好氧 AHRT 相对较长 (1.55 h), 同时 PAO 体内合成了较为充分的 PHA [如图 5 (d)], 使该阶段系统对 PO₄³⁻-P 的去除效果得到了明显的改善. 经计算第 5 阶段好氧吸磷速率平均值为 2.7 mg/(g·h).

3 结论

(1) 常温下处理实际生活污水的 A²O 系统, 维持好氧区低 DO 水平 (0.3 ~ 0.5 mg/L) 并适当缩短好氧实际水力停留时间 (好氧 AHRT) 是实现短程硝化反硝化的有效措施. 出水中的亚硝酸盐积累率稳定在 90%, 氨氮的去除率达到 95% 以上.

(2) 当进水 COD 浓度较低时, 系统的反硝化能力受限, 造成系统内亚硝酸盐积累. 有亚硝酸盐进入

厌氧区使聚磷菌不能充分释磷合成充足的 PHA, 这是导致 A²O 系统除磷恶化的主要原因之一. 好氧区较高的 FNA 浓度对好氧吸磷的抑制是导致 A²O 工艺除磷效果恶化的直接原因.

(3) 通过外投碳源, 提高了系统的反硝化能力, 降低好氧区 FNA 浓度. 聚磷菌亦可在厌氧区利用有机碳源充分释磷、合成充足 PHA 组分, 使系统的除磷能力得到改善. 在 C/N 比仅为 3.01 的情况下, 系统对 TN 的去除率高达 85%, PO₄³⁻-P 去除率为 96%, 均满足 GB 18918-2002 一级 A 标准. A²O 工艺在较低 C/N 比的情况下取得良好的脱氮除磷效果.

参考文献:

- [1] Lee S H, Ko J H, Kim J R, *et al.* Identification of the adverse effect of nitrate on the phosphate release rate and improvement of EBPR process models [J]. *Water Sci Technol*, 2006, **53**(4): 115-123.
- [2] Makinia J, Rosenwinkel K, Swinarski M, *et al.* Experimental and model-based evaluation of the role of denitrifying polyphosphate accumulating organisms at two large scale WWTPs in northern Poland [J]. *Water Sci Technol*, 2006, **54**(8): 73-81.
- [3] Saito T, Brdjanovic D, Van Loosdrecht M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. *Water Res*, 2004, **38**(17): 3760-3768.
- [4] Meinhold J, Arnold E, Isaacs S. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [J]. *Water Res*, 1999, **33**(8): 1871-1883.
- [5] Ahn J, Daidou T, Tsuneda S, *et al.* Metabolic behavior of denitrifying phosphate-accumulating organisms under nitrate and nitrite electron acceptor conditions [J]. *J Bioscience Bioeng*, 2001, **92**(5): 442-444.
- [6] Zhang X, Wang Z, Zhao Q. Biological phosphorus removal with nitrite as electron acceptor [J]. *Water Sci Technol*, 2006, **53**(9): 185-191.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 252-266.
- [8] 李夕耀, 彭永臻, 王淑莹, 等. 聚磷菌胞内多聚物的分析检测方法 [J]. *四川环境*, 2009, **28**(2): 106-111.
- [9] Blackburne R, Yuan Z, Keller J. Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor [J]. *Biodegradation*, 2008, **19**(2): 303-312.
- [10] Guisasaola A, Jubany I, Baeza J A, *et al.* Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005, **80**(4): 388-396.
- [11] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [12] Serralta J, Ferrer J, Borrás L, *et al.* Effect of pH on biological phosphorus uptake [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2006, **95**(5): 875-

- 882.
- [13] Lopez-Vazquez C M , Oehmen A , Hooijmans C M , *et al.* Modeling the PAO-GAO competition: Effects of carbon source , pH and temperature [J]. *Water Res* , 2009 , **43**(2) : 450-462.
- [14] Sin G , Niville K , Bachis G , *et al.* Nitrite effect on the phosphorus uptake activity of phosphate accumulating organisms (PAOs) in pilot-scale SBR and MBR reactors [J]. *Water SA* , 2008 , **34**(2) : 249-260.
- [15] Yoshida Y , Takahashi K , Saito T , *et al.* The effect of nitrite on aerobic phosphate uptake and denitrifying activity of phosphate-accumulating organisms [J]. *Water Sci Technol* , 2006 , **53**(6) : 21-27.
- [16] Helmer C , Kunst S. Low temperature effects on phosphorus release and uptake by microorganisms in EBPR plants [J]. *Water Sci Technol* , 1998 , **37**(4) : 531-539.
- [17] Chuua A S M , Takabatakeb H , Satoha H , *et al.* Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by activated sludge treating municipal wastewater: effect of pH , sludge retention time (SRT) , and acetate concentration in influent [J]. *Water Res* , 2003 , **37**(15) : 3602-3611.
- [18] Chen Y , Gu G. Effect of changes of pH on the anaerobic/aerobic transformations of biological phosphorus removal in wastewater fed with a mixture of propionic and acetic acids [J]. *J Chem Technol Biotechnol* , 2006 , **81**(6) : 1021-1028.
- [19] Liu Y , Chen Y , Zhou Q. Effect of initial pH control on enhanced biological phosphorus removal from wastewater containing acetic and propionic acids [J]. *Chemosphere* , 2007 , **66**(1) : 123-129.
- [20] Filipe C D M , Daigger G T , Grady C P L. Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs [J]. *Biotechnol Bioeng* , 2001 , **76**(1) : 32-43.
- [21] Zhang C , Chen Y , Randall A A , *et al.* Anaerobic metabolic models for phosphorus and glycogen accumulating organisms with mixed acetic and propionic acids as carbon sources [J]. *Water Res* , 2008 , **42**(14) : 3745-3756.
- [22] Wang D , Li X , Yang Q , *et al.* The probable metabolic relation between phosphate uptake and energy storages formations under single-stage oxic condition [J]. *Bioresour Technol* , 2009 , **10**(3) : 4005-4011.
- [23] Brdjanovic D , Slamet A , Van Loosdrecht M C M , *et al.* Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater [J]. *Water Res* , 1998 , **32**(1) : 200-208.
- [24] Zhou Y , Pijuan M , Yuan Z. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Biotechnol Bioeng* , 2007 , **98**(4) : 903-911.
- [25] 李玲玲 , 郑西来 , 吴俊文 , 等. 亚硝酸盐对聚磷菌好氧摄磷的影响研究 [J]. *环境科学* , 2006 , **27**(8) : 1574-1579.
- [26] Weon S , Lee C , Lee S , *et al.* Nitrite inhibition of aerobic growth of *Acinetobacter* sp. [J]. *Water Res* , 2002 , **36**(18) : 4471-4476.
- [27] Yoshida Y , Kim Y , Saito T , *et al.* Development of the modified activated sludge model describing nitrite inhibition of aerobic phosphate uptake [J]. *Water Sci Technol* , 2009 , **59**(4) : 621-630.