

外加碳源对改良 A^2/O 工艺反硝化除磷的影响

孙 慧¹, 郑兴灿², 孙永利², 韦启信¹, 陈 卫¹

(1 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098 2 国家城市给水排水工程技术
研究中心, 天津 300074)

摘 要: 在缺氧条件下向改良 A^2/O 工艺活性污泥混合液中投加乙酸钠, 考察外加碳源对改良 A^2/O 工艺反硝化除磷的影响。结果表明, 随着反应时间的延长, 反硝化速率逐渐降低, 由此反硝化过程可大致分为 3 个阶段, 其中第 1 阶段的反硝化速率最大; 释磷和反硝化同时发生, 且释磷和第 1 阶段的反硝化利用同一类碳源; 初始 $NO_3^- - N$ 浓度和外加碳源投量对释磷速率无明显影响, 试验条件下释磷速率为 $4.0 \text{ mgPO}_4^{3-} - P / (\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 左右; 释磷结束后, 若仍然存在 $NO_3^- - N$, 则会发生反硝化吸磷过程。投加碳源可提高反硝化脱氮效果, 但同时会对反硝化吸磷带来不利影响, 因此在实际运行时要合理控制碳源投量, 以恰好满足脱氮要求为最佳。

关键词: 外加碳源; 乙酸钠; 改良 A^2/O 工艺; 反硝化; 释磷; 吸磷

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)13-0082-04

Effect of External Carbon Source on Denitrifying Phosphorus Removal in Modified A^2/O Process

SUN Hui¹, ZHENG Xing-can², SUN Yong-li², WEI Qixin¹, CHEN Wei¹

(1 College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098 China

2 National Engineering Research Center for Urban Water and Wastewater, Tianjin 300074 China)

Abstract Sodium acetate as a carbon source was added into the mixed liquid of activated sludge in the modified A^2/O process, and the effect of external carbon source on denitrifying phosphorus removal in the modified A^2/O process was investigated. The results show that the denitrification rate is gradually decreased with the prolongation of reaction time; thereby, the denitrification process is divided into three stages, and the maximum denitrification rate is observed in the first stage. Phosphorus release and denitrification occur simultaneously, and the same kind of carbon source is used during the phosphorus release and the first stage of denitrification. The initial nitrate nitrogen concentration and the dosage of carbon source have no significant impact on the rate of phosphate release, which is about $4.0 \text{ mgPO}_4^{3-} - P / (\text{gVSS} \cdot \text{h})$. After the phosphorus release, if nitrate nitrogen exists, denitrifying phosphorus uptake occurs. The addition of carbon source can improve denitrifying nitrogen removal efficiency and bring adverse effect on denitrifying phosphorus uptake. Therefore, the dosage of carbon source should be reasonably controlled in the actual operation to even meet the optimal nitrogen removal demand.

Key words external carbon source; sodium acetate; modified A^2/O process; denitrification; phosphorus release; phosphorus uptake

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2006BAC19B05); 江苏省科技支撑计划项目 (BE2008674)

根据国家城市给水排水工程研究中心的统计,传统 A^2/O 工艺及各种改良 A^2/O 工艺是我国城镇污水处理中应用最广泛的同步脱氮除磷工艺,但在 A^2/O 工艺中存在着生物除磷和脱氮竞争碳源的矛盾。另外,住建部“全国城镇污水处理信息系统”的数据显示,污水的碳氮比 (C/N) 值偏低是我国城镇污水处理厂的普遍性问题,多数城镇污水的 C/N 值仅为 3~4。在采用 A^2/O 工艺处理低 C/N 值污水时,脱氮和除磷效率一般不高^[1,2],在太湖等重点流域,若要求城镇污水处理厂的出水水质达到 GB 18918—2002 的一级 A 标准, TN 的稳定达标就成为最大的难题^[3],另外,还需要采用化学辅助除磷来保证出水 TP 的稳定达标。以无锡某污水处理厂为例,进入冬季后水温明显降低,需要提高好氧区的容积比例来确保对氨氮的硝化效果,反硝化区的容积相应降低,加上低温对反硝化速率的不利影响,反硝化脱氮能力变低,需要投加外碳源来增强反硝化效果。传统的反硝化外碳源为甲醇,但其一般不能被聚磷菌吸收和利用。该污水处理厂基于运行改进的考虑,拟采用乙酸钠替代甲醇作为外加碳源,探索在缺氧池或厌氧池投加外碳源以提高同步脱氮除磷效果的可能性。为此,笔者模拟改良 A^2/O 工艺的缺氧池,对缺氧状态下投加外碳源后的氮、磷响应进行了初步研究,考察投加外碳源后缺氧池内的反硝化过程、磷的释放或吸收过程以及它们之间的关系,以期为污水处理厂的工艺调整和优化运行提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置主要采用 ZR4-6 混凝试验搅拌机。其中,烧杯反应器为有机玻璃制成,共 6 个,编号为 1[#]~6[#],直径为 11 cm,高度为 18 cm,有效容积 ≥ 1.0 L。为了模拟缺氧状态,搅拌转速设为 30 r/min,并控制氧气的溶入。

1.2 污泥混合液和试验原水

污泥混合液:取自无锡某污水处理厂,该厂采用改良 A^2/O 工艺,脱氮除磷效果良好。在该厂 1[#] 生物反应池好氧区末端取 3 L 活性污泥混合液,先用自来水淘洗 4 次,然后加水定容至 3 L,并平均分成 6 份,成为基本消除了硝酸盐和溶解性有机物的活性污泥混合液。污泥混合液的 MLSS 为 4 000 g/L, MLVSS 为 2 720 g/L。

试验原水:在该厂 1[#] 沉砂池的出口端取 3 L 污

水,其 COD 为 270 mg/L, SCOD 为 135 mg/L, TN 为 48.1 mg/L, COD/TN 值为 5.6, TP 为 8.1 mg/L, $PO_4^{3-}-P$ 为 2.1 mg/L;在污水中加入一定量的硝酸钾溶液,使其初始 $NO_3^- - N$ 浓度为 25~30 mg/L,搅拌均匀并平均分成 6 份;然后向其中投加不同量的外碳源乙酸钠溶液,使初始 COD 浓度在原污水的基础上分别增加 0、15、30、45、60、75 mg/L,并以此作为试验原水。

1.3 试验方法

分别向 6 个烧杯反应器中加入污泥混合液,再向其中投加不同 COD 浓度的试验原水。开始搅拌并计时,同时取第一个水样。然后每隔一定时间取样,水样离心后测定上清液的 $NO_3^- - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 浓度,分别绘制 $NO_3^- - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 浓度随时间的变化曲线。试验结束后,取样测定烧杯中污泥混合液的 MLSS 和 MLVSS。试验水温为 18 $^{\circ}C$ 。

2 结果与分析

2.1 不同碳源投量下 $NO_3^- - N$ 浓度的变化

在碳源投量(以 COD 浓度计,下同)分别为 0、15、30、45、60、75 mg/L 的条件下,测定 $NO_3^- - N$ 浓度的变化,结果见图 1。

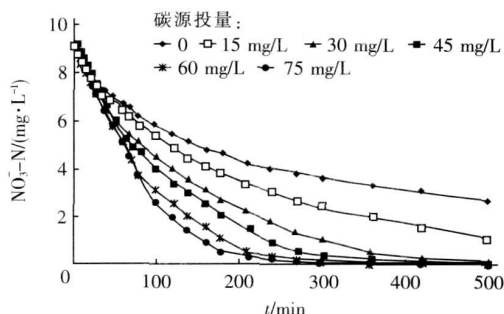


图 1 不同碳源投量下 $NO_3^- - N$ 浓度的变化

Fig 1 Variation of $NO_3^- - N$ concentration at different dosages of carbon source

在缺氧状态下,污泥混合液中的 $NO_3^- - N$ 浓度随时间的变化曲线即为反硝化曲线。由图 2 可知,混合液的初始 $NO_3^- - N$ 约为 27.0 mg/L,随着反应时间的延长, $NO_3^- - N$ 浓度逐渐下降,且碳源投量越大, $NO_3^- - N$ 浓度的降幅越大。另外,由图 2 还可知,反硝化过程存在 3 个反硝化速率明显不同的阶段;随着反应时间的延长,反硝化速率逐渐降低;尽管碳源的投量不同,但各组试验在同一阶段的反硝化速率大致相同。第 1 阶段的反硝化速率最大,为

7.66~9 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h), 平均为 8.22 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h), 在此阶段反硝化菌优先利用混合液中易被生物降解的有机物作为碳源进行反硝化。第 2 阶段的反硝化速率降低, 为 2.94~3.26 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h), 平均为 3.20 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h), 约为第 1 阶段的 40%, 此时反硝化菌主要利用混合液中较易被生物降解的有机物。第 3 阶段反硝化速率更低, 为 1.44~1.72 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h), 平均为 1.58 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h), 仅为第 1 阶段的 20% 左右, 这主要是因为污水中可被生物降解的有机物几乎已被耗尽, 此时主要靠内源反硝化作用^[4]。

由于投加的碳源乙酸钠是易被生物降解的有机物, 其会影响反硝化过程中第 1 阶段的持续时间, 且乙酸钠投量越大, 第 1 阶段的持续时间越长; 当乙酸钠的投量分别为 0、15、30、45、60、75 mg/L 时, 第 1 阶段的持续时间分别为 20、40、60、80、100、120 min。其中, 当乙酸钠投量分别为 60、75 mg/L 时, 反应 210 min 后混合液中剩余的 NO₃⁻-N 均不足 2.0 mg/L, 故第 2 阶段不足以连续维持。

2.2 不同碳源投量下 PO₄³⁻-P 浓度的变化

在外加碳源投量分别为 0、15、30、45、60、75 mg/L 的条件下, 测定 PO₄³⁻-P 浓度的变化, 结果见图 2。

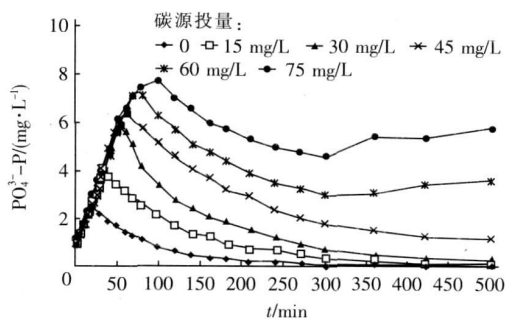


图 2 不同碳源投量下 PO₄³⁻-P 浓度的变化

Fig 2 Variation of PO₄³⁻-P concentration at different dosages of carbon source

由图 2 可知, 当碳源投量分别为 0、15、30、45 mg/L 时, 混合液中的 PO₄³⁻-P 浓度随时间的延长先上升后下降。分析其原因: 混合液中磷的释放和反硝化吸磷作用是同时存在的, 即活性污泥中同时存在普通聚磷菌和反硝化聚磷菌。最初, 由于易生物降解有机物的存在, 普通聚磷菌吸收混合液中的

挥发性脂肪酸 (VFA) 并将其同化成 PHB, 同时将细胞中的磷释放出来并提供能量, 其释磷速率高于反硝化聚磷菌的吸磷速率, 故 PO₄³⁻-P 浓度随时间而上升; 当混合液中的 VFA 被耗完, 反硝化聚磷菌以 NO₃⁻-N 为电子受体, 以 PHB 为碳源进行吸磷, 此时以反硝化吸磷作用为主, 故 PO₄³⁻-P 浓度随时间而下降。

尽管外加碳源投量不同, 但所有初始上升段均近似为直线, 且相互重合, 即有近似相同的斜率, 经计算其释磷速率平均为 4.11 mgPO₄³⁻-P/(gVSS·h)。可见, 释磷速率与外加碳源投量无关; 当碳源投量增大时, 释磷量随之增加。

释磷量达到峰值后, PO₄³⁻-P 浓度开始下降, 发生了反硝化吸磷。各组试验的下降段曲线相互平行, 有相同的下降趋势, 且斜率渐渐变缓。但当碳源投量为 60、75 mg/L 时, PO₄³⁻-P 浓度随时间先上升后下降, 然后趋于稳定, 5 h 后再次上升; 而由图 1 可知, 5 h 后这两组试验混合液中 NO₃⁻-N 浓度已经低于 0.5 mg/L, 混合液中没有电子受体可供利用, 反硝化聚磷菌因缺乏电子受体而不能继续进行氧化代谢, 出现了无效的内源释磷^[5], 故 PO₄³⁻-P 浓度随时间再次上升。

另外, 在同样的试验条件下, 不投加 KNO₃ 溶液, 仅投加一定量的乙酸钠, 使初始 COD 浓度在原水的基础上增加 75 mg/L 以进行释磷试验, PO₄³⁻-P 浓度随时间的变化见图 3。

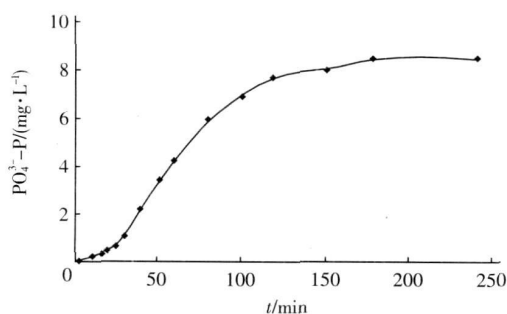


图 3 仅投加碳源而不投加 NO₃⁻-N 时的释磷曲线

Fig 3 Variation of PO₄³⁻-P concentration without nitrate

由图 3 可知, PO₄³⁻-P 浓度在前 80 min 内上升较快, 80 min 后, 上升速度减缓至最后趋于稳定。在前 80 min 内释磷曲线近似于直线, 释磷速率为 3.94 mgPO₄³⁻-P/(gVSS·h); 而由图 2 可知, 在相同的碳源投量下, 当初 NO₃⁻-N 为 27.0 mg/L 时, 释

磷速率为 $4.0 \text{ mgPO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, 两者近似相等。由此说明, 释磷速率与初始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的高低无关。

2.3 相同碳源投量下氮、磷浓度的变化

在碳源乙酸钠投量分别为 $0, 30, 60 \text{ mg/L}$ 的条件下, 考察 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度的变化。结果表明, 释磷和反硝化同时发生, 释磷时聚磷菌吸收利用的是混合液中的挥发性脂肪酸, 反硝化过程第 1 阶段利用的主要是易生物降解有机物, 包括挥发性脂肪酸在内, 由此说明释磷和反硝化第 1 阶段利用同一类碳源。在这 3 组试验中, 反硝化过程完成第 1 阶段的时间分别为 $20, 60, 100 \text{ min}$, 释磷时间分别为 $20, 50, 80 \text{ min}$, 即当碳源投量增大时, 反硝化第 1 阶段持续的时间要比释磷时间长, 说明当混合液中的挥发性脂肪酸消耗完时, 有部分较易生物降解有机物已转化为易生物降解有机物而可以被反硝化菌利用, 但还未转化成挥发性脂肪酸, 不能被释磷菌吸收。尽管混合液中含有 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 聚磷菌也可吸收利用未被反硝化菌利用的那部分易生物降解有机物, 故可以释磷。这也进一步证实了 Gerber 等人的研究, 即磷的释放基本上取决于食料 (进水) 的性质, 而不是厌氧状态的形成^[6]。另外发现, 反硝化吸磷速率随时间而逐渐变小, 即硝酸盐氮浓度越高, 反硝化吸磷量可能会越大, 但其还会受到内源呼吸的影响。

2.4 碳源最佳投量的确定

由以上分析可知, 投加碳源乙酸钠只影响反硝化第 1 阶段的持续时间, 即当投加乙酸钠时, COD 每增加 15 mg/L , 反硝化第 1 阶段的时间可延长 20 min , 而此时的反硝化速率平均为 $8.4 \text{ mgNO}_3^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, 则在反硝化第 1 阶段可多去除 $2.8 \text{ mgNO}_3^- - \text{N}/\text{gVSS}$ 。理论上, 碳源的投量越大, 脱氮效果越好。但碳源的投加会给反硝化吸磷作用带来不利影响。当不加碳源时, 反应 80 min 后即可将释放的磷完全吸收; 当碳源投量分别为 $15, 30, 45 \text{ mg/L}$ 时, 将释放的磷完全吸收所需的时间分别为 $160, 240, 500 \text{ min}$; 而当碳源投量分别为 $60, 75 \text{ mg/L}$ 时, 在 300 min 时出现了磷的再次释放。可见, 有机物浓度越高, 对反硝化吸磷过程的抑制作用越大。因

此, 在生产实践中, 为了使后续好氧吸磷的负荷尽量低, 并降低运行成本, 要合理控制碳源的投量, 建议碳源的最佳投量以恰好满足脱氮要求即可。

3 结论

¹ 根据反硝化速率的不同, 反硝化过程可分为 3 个阶段, 第 1 阶段的反硝化速率最大, 随着反应时间的延长, 第 2、3 阶段的反硝化速率依次降低; 尽管外加碳源乙酸钠的投量不同, 但同一阶段的反硝化速率大致相同。

④ 释磷和反硝化第 1 阶段利用同一类碳源; 释磷和反硝化同时发生, 且释磷速率与碳源投量、初始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度无关, 在试验条件下, 释磷速率为 $4.0 \text{ mgPO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 左右; 释磷结束后, 若还有 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 存在, 则会发生以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为电子受体的反硝化吸磷过程。

(四) 在试验条件下, 碳源乙酸钠投量 (以 COD 计) 每增加 15 mg/L , 反硝化第 1 阶段持续的时间即可延长 20 min , 则可多去除 $2.8 \text{ mgNO}_3^- - \text{N}/\text{gVSS}$, 但外加碳源投量越大, 对反硝化吸磷过程的不利影响越大, 因此在实际运行中, 要合理控制碳源投量, 以恰好满足脱氮需求为最佳。

参考文献:

- [1] 吴昌永, 彭永臻, 彭轶. A^2/O 工艺的反硝化除磷特性研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(15): 11-14
- [2] 汤兵, 王五洲, 石太宏. 低碳源条件下反硝化同步除磷脱氮的研究 [J]. 工业水处理, 2007, 27(12): 49-51
- [3] 郑兴灿, 李激, 孙永利, 等. 无锡芦村污水处理厂一级 A 达标难度分析与对策措施探讨 [J]. 给水排水, 2009, 35(6): 24-28
- [4] Merzouk iM, Bernet N, Delgenes J P, et al. Biological denitrifying phosphorus removal in SBR: effect of added nitrate concentration and sludge retention time [J]. Water Sci Technol, 2001, 43(3): 191-194
- [5] 陈燕云, 罗固源, 许晓毅, 等. OGO 工艺反硝化吸磷试验分析 [J]. 三峡环境与生态, 2009, 2(1): 35-38
- [6] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998

E-mail: hhsunhu@163.com

收稿日期: 2010-02-09