

低碳高氮磷城市污水脱氮工艺研究

侯红娟¹, 王洪洋¹, 周 琪²

(1. 宝钢技术中心环境与资源研究所, 上海 201900;

2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要:我国许多南方城市污水属于低碳高氮磷污水, COD 一般在 200mg/L 左右。针对此类污水, 研究了不同的充水比和反硝化时间对处理效果的影响。试验结果表明: 充水比 40%、每周期 8h (其中缺氧 4h、进水 0.5h)、好氧 1.5h、沉淀 1h、排水 0.5h、闲置 1h 时脱氮效率最高, 总氮 (TN) 去除率可以达到 60% 以上, 出水总氮满足城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB18918-2002) 的一级 A 排放标准。

关键词:低浓度城市污水; 充水比; 反硝化脱氮; 水力停留时间

中图分类号: 703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2006)11-0033-04

本文针对低浓度城市污水 (COD 200mg/L 左右) 的处理, 研究适合的工艺参数, 确定达到不同出水标准时的工况条件。采用间歇运行方式时, 系统的脱氮率取决于污水水质状况、充水比 (每一周期的进水量与反应池体积之比)、反应时间等因素, 主要研究了充水比和反应时间对处理效果的影响。

1 材料与方法

1.1 试验用水

试验所用污水取自上海某典型污水处理厂沉砂池出水, 进水水质见表 1。

1.2 反应条件

试验采用 3 个间歇式活性污泥反应器, 有机玻璃制成, 其有效容积分别为 5L, 进水用蠕动泵, 出水用电磁阀, 用时间继电器控制系统的进水、排水、曝气和搅拌。

处理效果稳定后连续监测 5~7d, 取平均值, 同时测定一个周期 COD、NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的沿程变化情况。

1.3 分析测定项目及方法

COD: 标准法; NH₄⁺-N: 纳氏试剂光度法; NO₃⁻-N: 紫外分光光度法; TN: 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法; TP: 过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法; DO: 膜电极法; pH: 玻璃电极法。

2 结果与讨论

2.1 不同充水比对处理效果的影响

理论上, 如果有充足的碳源, 充水比越小, 系统的脱氮率越高, 但实际上, 污水中的碳源物质, 尤其可生物利用的碳源物质是有限的, 对于低碳高氮磷的低浓度甚至超低浓度的城市污水, 缺氧条件下可生物利用的碳源物质的多少往往是决定脱氮效率的关键因子。如果充水比过小, 碳源缺乏, 达不到预期的脱氮率, 同时也降低了反应器的效率, 使得反应器容积过大; 相反如果充水比太大, 则脱氮率过低, 碳源物质没有被充分利用, 在随后的好氧反应中被分解, 但出水的 TN 仍然不能达到排放标准。因此对于低浓度城市污水, 应该充分利用有限的碳源, 确定适

表 1 原水水质
Table 1 Influent quality

指标	COD(mg/L)	NH ₄ ⁺ -N(mg/L)	NO ₃ ⁻ -N(mg/L)	TN(mg/L)	TP(mg/L)
范围	119.2~302.6	16.26~43.70	0~1.33	23.26~56.98	2.90~6.83
平均值	217.9	23.10	0.19	31.45	4.45

收稿日期: 2005-08-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2002AA601023)

作者简介: 侯红娟 (1975-), 女, 博士, 主要从事水污染控制方面的研究, 联系电话: 021-26643990, E-mail: thj9201@163.com。

合的充水比,获得最佳的脱氮效果。

本阶段试验采用 3 个反应器,其充水比分别为 40%、50%和 60%,污泥龄 $SRT=20d$ 。每天运行 4 个周期,每周期 6h,其中缺氧 2h (包括进水 0.5h)、好氧 2.5h、沉淀 0.75h、排水 0.5h、闲置 0.25h。

2.1.1 COD 去除效果

从不同充水比条件下,COD 随时间变化,可以看到,COD 的去除效果比较稳定,出水 COD 在 50~60mg/L 之间。进水结束后,充水比为 40%的反应器,其 COD 与出水相比已经相差无几 (COD 沿程变化中反应期间的值为溶解性 COD);而充水比为 50%和 60%的反应器,因进水量比较大,稀释作用较小,反应器中的硝氮浓度相对较低,进水结束时的 COD 浓度明显高于出水,但在随后的半小时内迅速降解到与出水几乎相同。

Carucci 等^[1]的研究也表明液相中的 COD 变化清楚地表明基质被微生物迅速吸收,而且,溶液中的 COD 浓度几乎保持恒定,这说明大部分情况下反硝化过程利用已吸收的 COD。对 COD 的去除主要是靠微生物吸收降解利用、吸附作用,其中非溶解态的有机物主要是被微生物吸附在细胞表面,在随后的缺氧和好氧段再被水解或分解代谢。在缺氧阶段水解产生的小分子有机物很快就被反硝化菌作为碳源利用,因此液相中的 COD 总维持在一个稳定的、比较低的水平。

2.1.2 氮去除效果

每周期 6h,不同充水比时 NH_4^+-N 和 $NO_3^- -N$ 的降解曲线分别见图 1 和图 2。由图 1 可以看出,这三个工况条件下对 NH_4^+-N 的去除率都比较高,硝化比较充分。进水结束后,由于稀释作用,液相中氨氮浓度有很大的降低,但在整个缺氧阶段,因反应器中的溶解氧很低,一般在 0.1mg/L 左右,不会发生硝化反应,氨氮浓度基本保持恒定;一旦进入好氧阶段,混合液中有机物浓度较低,氨氮浓度迅速降低。好氧刚开始的 15min 内,一方面液相中的溶解氧浓度有一个上升的过程,另一方面,活性污泥吸附的有机物还没有完全降解,因此硝化速度相对较低。随后的 15min 硝化速度最快,到 30min 时三个反应器中的氨氮浓度分别为 3.65、3.48 和 6.68mg/L,此时的硝化速率分别为 6.23、6.60 和 5.99mg NH_4^+-N /gMLVSS·h,硝化速率相差不大,表明在此阶段氨氮的降解为零级反应。到 1h 后,反应器中的氨氮浓度已经降低到 0.5mg/L 以下。

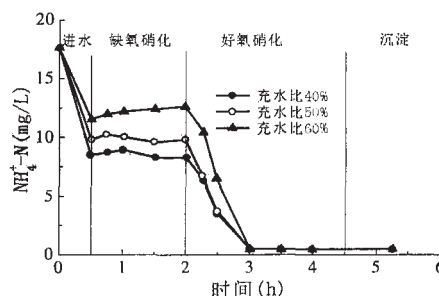


图 1 每周期 6h 时 NH_4^+-N 沿程变化情况

Fig.1 Change of NH_4^+-N with time at 6h each cycle

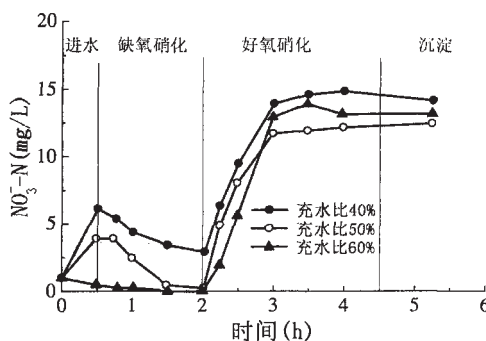


图 2 每周期 6h 时 $NO_3^- -N$ 沿程变化情况

Fig.2 Change of $NO_3^- -N$ with time at 6h each cycle

三个工况的设计脱氮率分别为 60%、50%和 40%,实际的脱氮率分别为 36.97%、46.00%和 40.62%。充水比为 40%的反应器碳源不足,由图 2 可知,进水结束后,水中的快速生物降解物质基本降解完全,快速生物降解可溶性物质一般在 5~15min 内被降解^[2],反应器中的硝氮浓度缓慢降低,缺氧结束时仍有 2.83mg/L 的硝氮没有被反硝化,因此达不到设计脱氮率;充水比为 50%的反应器,进水结束后反应器中的硝氮浓度降低到 4.01mg/L,然后缓慢降低,当缺氧结束时液相中检测不到硝氮;充水比为 60%的反应器进水结束时反应器中的硝氮浓度就已经很低,主要是充水比大,硝氮浓度低,反应器中的 COD 浓度较高,反硝化主要靠快速生物降解有机物和部分慢速生物降解物质。

2.1.3 磷去除效果

三种工况条件下的总磷平均去除率分别为 20.88%、30.32%和 34.42%。随着充水比的增加,有机负荷也增加,反应器中的污泥浓度增加,因此排出的生物量增多,总磷去除率也提高。充水比为 40%和 50%时,在缺氧阶段没有磷的释放现象,因为在整个缺氧阶段都有硝氮,硝氮的存在使得聚磷菌得不到有机碳源,抑制了磷的释放;充水比为 60%时,进水结束时硝氮浓度已经降低到 0.75mg/L,1h 后检测不

到硝氮,反硝化结束后开始磷的释放^[3-4],因此在缺氧段有少量的磷释放,在随后的好氧段被聚磷菌吸收降低。这一点可以从各反应阶段溶解性磷(SP)的变化曲线(图3)看出。

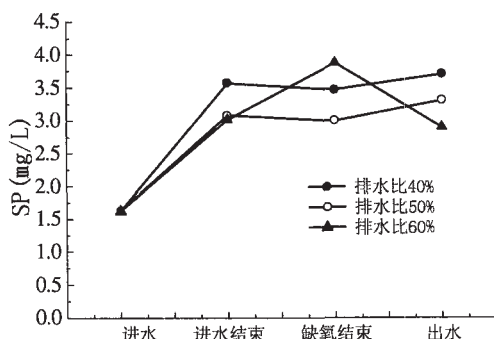


图3 每周期6h时各反应阶段SP的变化

Fig.3 Change of SP in every reaction phase at 6h each cycle

2.2 延长反硝化时间对处理效果的影响

由上面的试验结果可知,系统的脱氮率最高为46%,如果需要满足更高的排放标准,则需要进一步提高系统的脱氮率。系统脱氮率不高的主要原因是缺乏碳源,投加外加碳源无疑会增加运行费用,比较经济的方法是充分利用污水中现有的碳源。可以从两方面考虑:一方面可以延长缺氧反应时间,充分利用污水中的慢速可生物降解物质;另一方面是利用内源反硝化,尤其是C/N比较低时,内源反硝化起着重要作用^[9]。

为此,仍然采用3个间歇式反应器,其充水比分别为40%、50%和60%,每周期8h, SRT=25d。充水比为40%的反应器工况为:缺氧4h(包括进水0.5h)、好氧1.5h、沉淀1h、排水0.5h、闲置1h。充水比为50%和60%的反应器工况为:缺氧2h(包括进水0.5h)、好氧1h、缺氧2h、好氧0.5h(目的是吹脱污泥中吸附的氮气气泡,改善污泥沉降性能)、沉淀1h、排水0.5h、闲置1h。上述工况下, NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的降解

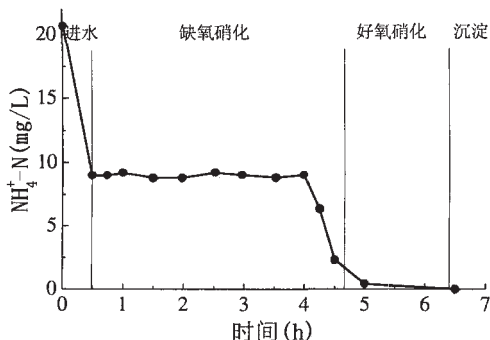


图4 每周期8h、充水比40%时 NH_4^+-N 沿程变化

Fig.4 Change of NH_4^+-N with time at 8h each cycle and 40% water filling ratio

曲线分别如图4、图5和图6、图7所示。

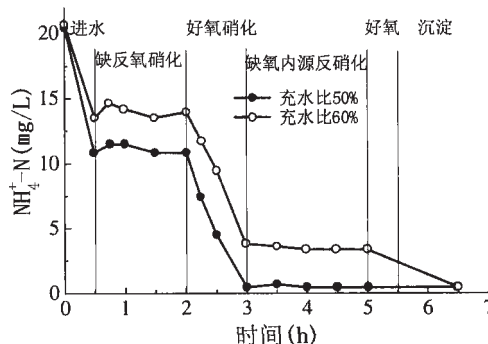


图5 每周期8h、充水比50%、60%时 NH_4^+-N 沿程变化

Fig.5 Change of NH_4^+-N with time under 8h each cycle and 50%, 60% water filling ratio

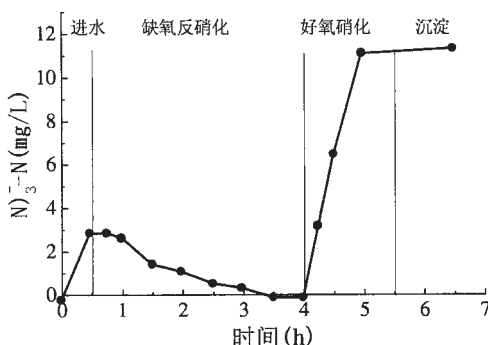


图6 每周期8h、充水比40%时 NO_3^--N 沿程变化

Fig.6 Change of NO_3^--N with time at 8h each cycle and 40% water filling ratio

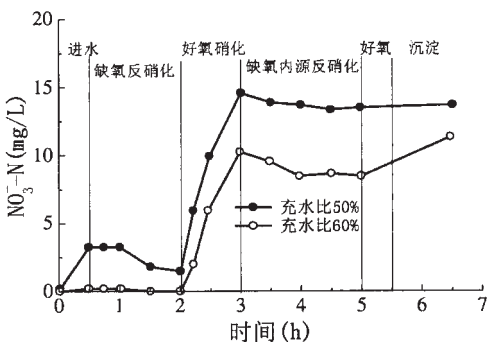


图7 每周期8h、充水比50%、60%时 NO_3^--N 沿程变化

Fig.7 Change along with time of NO_3^--N under 8h each cycle and 50%, 60% filling ratio

将图4和图5与图1比较可以看出,减少好氧时间后,充水比为40%和50%的工况氨氮的去除率没有受到影响,1h后基本硝化完全,但当进水氨氮浓度较高时(到27mg/L左右时)充水比50%的工况出水中氨氮的含量为1.5mg/L,但充水比40%的工况硝化一直比较完全,充水比60%的工况因稀释程度小,好氧期结束时仍然有3.39mg/L的氨氮没有被硝化,在最后的短时曝气期内才被硝化。

将图6与图7与图1比较可以看出,充水比40%的反应器延长缺氧反应时间、充水比50%和

60%的反应器增加内源反硝化以后对总氮的去除率均比每周期 6h 时都有所提高,总氮去除率分别达到 60.88%、51.24%和 55.95%。由硝氮的降解曲线可知,充水比为 40%的工况,延长缺氧时间后,缺氧期结束时,反应器中的硝氮检测不出,达到 60%的设计脱氮率。

内源反硝化阶段有两种碳源可供利用:其一是微生物贮存的胞内碳源物质,如糖原、聚- β -羟基丁酸(PHB)等,其二是细胞本身分解产生的碳源^[6]。有研究^[7]在城市污水处理厂的污泥样品中观察到了持续的低浓度的贮存物质积累^[6]。碳源物质的贮存机理十分复杂,认为反应程度同胞外基质碳源的浓度和饱和贮存能力直接相关。

充水比为 50%的工况,缺氧期结束时仍有少量的硝氮,好氧结束后的内源反硝化期前 1h 反硝化速率较快,容积反硝化速率 $r_{D1}=0.93\text{mgNO}_3\text{-N/L}\cdot\text{h}$,比反硝化速率 $k_{D1}=0.44\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{h}$ ($R^2=0.9276$)。此阶段的内源反硝化主要是利用短时好氧底(1h)细胞内的贮存物质,后一个小时反硝化速率较慢,容积反硝化速率 $r_{D2}=0.17\text{mgNO}_3\text{-N/L}\cdot\text{h}$,比反硝化速率 $k_{D2}=0.080\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{h}$ ($R^2=0.972$)。此阶段内源反硝化的碳源主要是细胞本身内源代谢分解产生的碳源。

充水比为 60%的工况,整个缺氧期几乎都检测不到硝氮,此阶段的反硝化的碳源主要是快速生物降解物质。好氧结束后的前 1h 反硝化速率也比较高,而且高于充水比为 50%时的反硝化速率,容积反硝化速率 $r_{D2}=1.81\text{mgNO}_3\text{-N/L}\cdot\text{h}$,比反硝化速率 $k_{D2}=0.78\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{h}$ ($R^2=0.9977$)。此阶段同样是利用细胞内贮存的碳源物质,因充水比较大,进入反应器的有机物量也大,故好氧时期细胞内贮存的物质也相对多一些,反硝化速率也高,后 1h 反硝化速率较慢,容积

反硝化速率 $r_{D2}=0.31\text{mgNO}_3\text{-N/L}\cdot\text{h}$,比反硝化速率 $k_{D2}=0.13\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{h}$ ($R^2=0.8887$)。此阶段的内源反硝化利用细胞分解产生的碳源。

3 结 论

反应条件的改变对 COD 去除效果的影响很小,出水中的 COD 浓度一般稳定在 50~60mg/L 之间。

每周期 6h,充水比为 50%时,TN 去除率 46%,出水 TN 可以满足城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002)的一级 B 排放标准。

每周期 8h,充水比 40%时,对 TN 的去除率达到 60.88%,出水 TN 可以满足城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002)的一级 A 排放标准。

参考文献:

- [1] Carucci A, Ramadori R, Rossetti S, et al. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems [J]. Wat Res., 1996, 30 (1): 51-56.
- [2] 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.
- [3] 徐亚同.不同碳源对生物反硝化的影响[J].环境科学,1994,15 (2):29-33.
- [4] 王丽丽,赵林,谭欣,等.不同碳源及其碳氮比对反硝化过程的影响[J].环境保护科学,2004,30 (2):15-18.
- [5] Yeom Ick-Tae, Nah Yoo-Mi, Ahn Kyu-Hong. Treatment of household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor. Desalination, 1999, 124: 193-204.
- [6] Alleman James E, Irvine Robert L. Storage-induced denitrification using sequencing batch reactor operation[J]. Wat Res., 1980, 14: 1483-1488.
- [7] Silverstein JoAnn, Schroeder E D. Performance of SBR activated sludge process with nitrification/denitrification[J]. Journal WPCF, 1983,55(4): 377-384.

TREATMENT OF MUNICIPAL WASTEWATER WITH LOW CARBON AND HIGH NITROGEN & PHOSPHORUS CONTENT

HOU Hong-juan¹, WANG Hong-yang¹, ZHOU Qi²

(1. Technical Center of Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China;

2. State Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Aiming at the characteristics of the municipal sewage with low carbon and high phosphorus content, the effect of different water filling ratios and HRT on nitrogen removal was studied. The results indicated that the total nitrogen (TN) removal efficiency is best and up to above 60% when water filling ratio was 40% with 8h per cycle, including anoxic reaction 4h (filling 0.5h), aerobic reaction 1.5h, settlement 1h, water discharge 0.5h and idle 1h. The effluent TN could meet the first grade A discharge standard for municipal sewage treatment plants.

Key words: low concentration municipal sewage; water filling ratio; denitrification, HRT