

研究论文

混合液回流比对 A/A/O 工艺反硝化除磷的影响

徐伟锋¹, 顾国维², 张 芳²

(¹ 上海电力学院环境工程系, 上海 200090; 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: 以生活污水培养驯化污泥的小试规模 A/A/O 工艺为研究对象, 进行了混合液回流比为 100 %、200 % 和 300 % 时对反硝化除磷的影响研究, 并利用厌氧/缺氧批式试验方法对污泥特性进行单独考察。结果表明, 随着混合液回流比的增大, 缺氧除磷在系统除磷所起的作用、反硝化聚磷菌缺氧利用单位聚羟基链烷酸 (PHAs) 的吸磷量和反硝化数量出现先升高后下降, 厌氧合成单位 PHAs 的释磷量和好氧利用单位 PHAs 的吸磷量并没有受到影响, 以 200 % 时反硝化除磷和系统脱氮除磷效果为最好; 过高或过低 NO₃-N 浓度均会影响反硝化聚磷菌的缺氧吸磷速率和 PHAs 降解速率, 但并没有影响其本身所固有的特性。

关键词: 生物脱氮除磷; 反硝化除磷; 混合液回流比; 生活污水

中图分类号: X 703. 1

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2007) 10 - 2619 - 05

Effect of internal return ratio on denitrifying phosphorus
removal in A/A/O process

XU Weifeng¹, GU Guowei², ZHANG Fang²

(¹ Department of Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

² State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on a laboratory-scale anaerobic-anoxic-oxic (A/A/O) process acclimated with municipal wastewater as carbon source, the effect of internal return ratio on denitrifying phosphorus removal in the system was investigated at internal return ratio of 100 %, 200 % and 300 %, and anaerobic/anoxic batch experiments were performed to study sludge characteristics. The results indicated that the contribution of anoxic P removal to total P removal became larger, denitrifying phosphorus-accumulating organisms' (DNPAOs) anoxic P uptake and denitrification capacity per polyhydroxyalkanoates (PHAs) utilized increased firstly, and then decreased, while anaerobic P release capacity per PHAs accumulated and aerobic P uptake capacity per PHAs utilized were rarely influenced by increasing internal return ratio. When internal return ratio was set at 200 %, denitrifying phosphorus removal and biological nutrient removal efficiency were the highest. The results in the batch experiments also showed that higher or lower nitrate concentrations at the beginning of anoxic stage could influence DNPAOs' anoxic P uptake and PHAs utilization rates, but their intrinsic characteristics were almost never affected.

Key words: biological nutrient removal; denitrifying phosphorus removal; internal return ratio; municipal wastewater

2006 - 11 - 03 收到初稿, 2006 - 12 - 19 收到修改稿。

联系人及第一作者: 徐伟锋 (1978 —), 男, 博士, 讲师。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50138010); 上海市
重点学科建设项目 (P1304)。

Received date: 2006 - 11 - 03.

Corresponding author: XU Weifeng. E - mail: steve78107
@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science
Foundation of China (50138010) and Shanghai Leading Academic
Discipline Project (P1304).

引 言

近年来反硝化聚磷菌 (DNPAOs) 越来越受到许多学者的关注, 原因是它能使用同一种碳源来同时完成反硝化和吸磷作用, 可起到节省碳源和能源的双重目的。目前, 大多数学者采用乙酸、丙酸或葡萄糖为碳源、厌氧/缺氧交替运行的序批式反应器来富集 DNPAOs, 并进行机理方面研究^[1-4]; 而对连续流工艺中反硝化除磷研究还不是很多, 且合成污水与实际污水的成分差别较大, 试验结果并不能完全反映实际情况, 能真正应用到污水处理工艺中的研究成果很少。A/A/O 工艺构造实际上也是有利于 DNPAOs 的富集, 可通过调整工艺参数使 DNPAOs 的富集程度达到最大, 采取的措施有 2 个: (1) 增大混合液回流比便于在缺氧段为 DNPAOs 提供足够的电子受体; (2) 调整污泥龄使 DNPAOs 的缺氧吸磷量达到最大。因而, 本文考察了第 1 条措施对以生活污水为碳源的 A/A/O 工艺中反硝化除磷特性的影响, 并利用厌氧/缺氧批式试验方法, 改变缺氧段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度对污泥特性进行单独考察。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置和运行

A/A/O 工艺反应器总有效容积为 12.5 L (厌氧、缺氧、好氧体积比为 1 1 3), 各反应区内均设有搅拌器以防止污泥沉淀。接种污泥取自上海市某污水处理厂, 采用上海市某小区的生活污水为进水碳源, 经过约 3 个月的驯化, 系统达到稳定。在改变试验工况运行时, 系统均稳定 2 个污泥龄。试验期间工艺参数为: 总水力停留时间为 8.0 h,

DO 2.0~3.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 污泥回流比 75%, 污泥龄 12 d, 水温 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 批式试验

在考察污泥反硝化除磷特性时, 首先从好氧区取一定量的活性污泥, 进行离心分离以洗去混合液中残留的有机物和硝态氮; 然后将离心后的污泥置于 2 L 的 SBR 反应器; 最后加入一定量的乙酸盐溶液和 1.5 ml 微量元素液, 使 COD 起始浓度为 120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。从加入乙酸起开始计时, 经厌氧 1.6 h 后分成 3 等份, 立即加入不同体积的 KNO_3 溶液, 使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 起始浓度分别约为 10、20 和 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后缺氧 4.8 h 后试验结束。反应开始后定时取样, 所取泥水混合物离心 5 min (4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$), 将上清液过滤于取样瓶中以测定各基质浓度, 污泥残渣用于分析 PHAs。

1.3 分析项目

试验中常规指标分析均按国家标准方法测定^[5]; PHAs 测定方法详见文献 [6]。

2 试验结果与讨论

2.1 生物脱氮除磷性能

整个试验期间正处于冬季阶段, 进水浓度相对较高, 系统一直稳定运行。表 1 是 COD、氮和磷在不同混合液回流比工况下的试验结果, 由表可见 COD 去除几乎不受混合液回流比大小的影响, 去除率均为 84% 左右, 出水浓度基本达到我国城镇污水处理厂排放标准规定的一级标准^[7]; $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率几乎达到 100%, 出水 TP 浓度均低于 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均达到一级排放标准中 A 级标准; TN 去除率随着混合液回流比的增大呈先升高后下降的趋势, 但 3 种工况下的脱氮率都没有取得预期效

表 1 不同混合液回流比工况下各污染物的去除效果

Table 1 Removal of various pollutants under three internal return ratios

Index	$r = 100\%$			$r = 200\%$			$r = 300\%$		
	Influent / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Effluent / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Removal efficiency/ %	Influent / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Effluent / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Removal efficiency/ %	Influent / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Effluent / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Removal efficiency/ %
COD	382.9	61.0	84.1	384.8	64.8	83.2	384.0	60.7	84.2
$\text{NH}_3\text{-N}$	55.7	0.9	98.4	52.9	0.0	100	54.3	1.0	98.2
$\text{NO}_3\text{-N}$	0.2	20.7	—	0.0	18.9	—	0.2	19.7	—
TN	59.0	24.9	57.8	64.9	23.1	64.4	62.0	23.9	61.5
TP	8.3	0.6	92.8	8.1	0.4	95.1	8.2	0.3	96.1
MLSS	3160			3230			3275		

Note: Average value of three-times experiments.

果。原因可能是对于 A/A/O 工艺来说, 通常认为当进水水质需满足 $COD/TKN \geq 8$ 时, 脱氮反应才能完全进行, 脱氮率可达 80 %^[8-10]。在本阶段的试验过程中, 由于进水 TN 浓度相对偏高, COD/TN 比值约为 6.2, 要达到较高的脱氮率还缺乏足够的碳源。因而, 综合考虑有机物去除和脱氮除磷效果, 以混合液回流比为 200 % 时处理效果最佳。

2.2 吸磷能力比较

对 3 种混合液回流比工况下各反应器内 PHAs、COD、P 和 NO_3-N 浓度进行了物料平衡计算, 发现缺氧段内发生了 PHAs 的消耗、吸磷和反硝化作用, 且微生物没有可利用的外碳源, 即为所谓的反硝化除磷现象。PHAs 是生物除磷系统中除磷菌最主要的能量来源, 与释磷和吸磷有着密切的联系, 将释放/吸收磷与 PHAs 结合起来更能从本质上反映出除磷菌的释磷和吸磷能力。表 2 为 3 种工况下污泥的厌氧释磷能力和缺氧/好氧吸磷能力。从表 2 可看出, 随着混合液回流比的增大, 微生物厌氧合成单位 PHAs 的释磷量和好氧利用单位 PHAs 的吸磷量略呈下降的趋势, 但缺氧利用单位 PHAs 的吸磷量变化较大, 从混合液回流比为 100 % 时的 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 上升到 200 % 时的 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$; 当进一步增大至 300 % 时却下降至 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$, 即出现先升高后降低的趋势。原因可能是混合液回流比过低时 (如 100 %), 通过混合液回流向缺氧池内提供的硝态氮数量就相对较少, 硝态氮有可能会成为 DNPAOs 吸磷的限制因子; 混合液回流比过大时 (如 300 %), 整个系统中只有一小部分污泥能完整地经历厌氧释磷、缺氧吸磷和好氧吸磷反应过程, 这部分微生物具备较高的除磷能力; 而大部分污泥未经过厌氧区而直接在缺氧区与好氧区间的循环就越来越频繁, 没有完整地经历释磷和吸磷反应过程, 这部分微生物不具备除磷能力。尽管加大混合液回流比可提供充足的硝态氮, 但由于大部分除磷菌无法形成较高的吸磷动力 (这点与表 2 中微生物厌氧合成单位 PHAs 的释磷量呈下降趋势相对应), 使 DNPAOs 的反硝化和吸磷能力受到一定的影响。并且, 回流比过大会将好氧池中过多的溶解氧带入缺氧池而降低脱氮率, 还会增加动力消耗和运行费用。

从表 2 还可看出, 当混合液回流比从 100 % 增加至 300 % 时, 缺氧条件下与好氧条件下除磷菌利用单位 PHAs 吸磷量的比值 (缺氧利用效率) 也

表 2 三种混合液回流比工况下 A/A/O 工艺各反应器内污泥释放/吸收磷的能力

Table 2 Sludge capacity of P release/uptake in each reactor under three internal return ratios

Internal return ratio	Anaerobic / $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$	Anoxic / $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$	Aerobic / $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$	Anoxic efficiency / %	Percent of anoxic P removal / %
100 %	0.52	0.25	0.91	27.5	20.3
200 %	0.50	0.38	0.89	43.1	33.5
300 %	0.47	0.35	0.88	39.7	28.1

出现先升高后下降。缺氧利用效率能在一定程度上反映出 DNPAOs 在缺氧条件下的产能效率。Kuba 等^[11]认为可用 δ (其物理意义是通过磷酸化作用氧化单位 $NADH_2$ 所产生的 ATP) 表示除磷菌的产能效率, 并确定了好氧和缺氧条件下 δ 值分别为 1.8 和 0.9, 即缺氧产能效率较好氧条件下低 50 %, 这与本试验中混合液回流比为 200 % 时的 43.1 % 基本接近, 但回流比为 100 % 时缺氧利用效率明显降低。另外, 缺氧除磷对整个系统除磷所起的贡献变化相对较大, 从混合液回流比为 100 % 时的 20.3 % 增加到 200 % 时的 33.5 %, 但回流比为 300 % 时反而降至 28.1 %。

2.3 反硝化作用比较

硝态氮在 A/A/O 系统缺氧段内的去除主要由两部分作用引起: (1) DNPAOs 以内碳源 PHAs 为电子供体、以 NO_3-N 为电子受体而去除; (2) 反硝化异养菌以外碳源 COD 为电子供体、以 NO_3-N 为电子受体而去除。Katarzyna 等^[12]认为在理论上, 还原 1 mg NO_3-N 需消耗 $2.86 / (1 - Y_H)$ mg COD [Y_H 为污泥产率系数, 单位 $\text{mg COD} \cdot (\text{mg COD})^{-1}$]。本研究通过氧呼吸速率 (OUR) 方法测得 A/A/O 工艺中 Y_H 为 0.623, 则还原 1 mg NO_3-N 需消耗 7.59 mg COD。因而, 根据缺氧段内 NO_3-N 去除量和 COD 去除量, 可知各工况下缺氧段由外碳源引起的 NO_3-N 去除量和由反硝化除磷作用 (该作用需消耗 PHAs) 所去除的 NO_3-N 数量, 从而可得出 PHAs 和由反硝化除磷作用所去除的 NO_3-N 二者之间的关系, 其结果如图 1 所示。

从图 1 可见, DNPAOs 缺氧利用单位 PHAs 的硝态氮反硝化数量随着混合液回流比的增大而增加, 尤其是从 100 % 增加至 200 %; 但进一步增至 300 % 时增加幅度并不大。这说明当混合液回流比

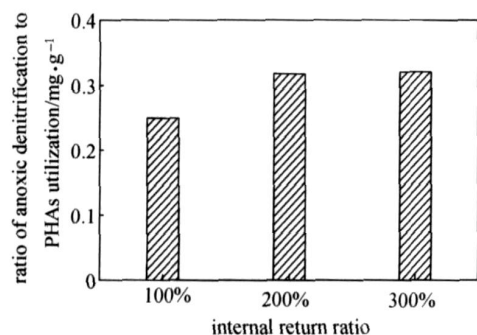


图 1 三种混合液回流比工况下缺氧 PHAs 消耗和反硝化的关系

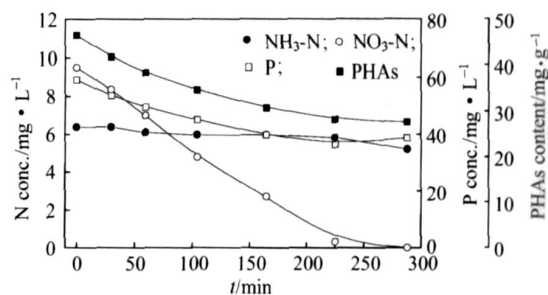
Fig. 1 Relationship between anoxic PHAs consumption and denitrification under three internal return ratios

为 200 % 时, 通过混合液回流向缺氧池内提供硝态氮的数量可能已经足够, 即使增大回流比也没有增加硝态氮的反硝化数量, 反而会降低缺氧吸磷效率; 当混合比为 100 % 时, 通过混合液回流向缺氧池内提供硝态氮的数量可能不够, 使 DNPAOs 所能获得的电子受体较少, 进而降低其活性。

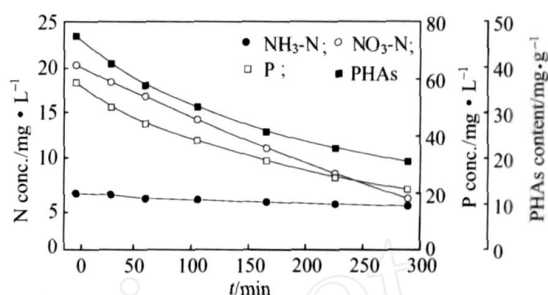
2.4 污泥特性研究

图 2 是批式试验过程中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度为 10、20 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时各基质的变化曲线。由图 2 可见, 初始 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系统反应至 220 min 时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 已经被完全消耗, PHAs 降解和吸磷反应趋于停止; 此时系统由缺氧环境转变为厌氧环境, 磷酸盐的曲线出现了转折点, 这主要是由内源呼吸引起的二次释磷。在其他两个系统中由于电子受体相对较为充足, 并没有出现这种情况。从以上现象可以说明, 底物中是否含有硝态氮将决定 DNPAOs 是吸磷还是放磷。

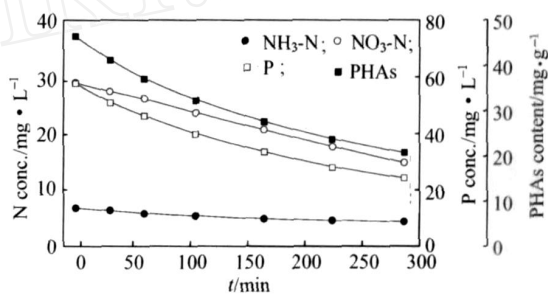
对图 2 中的磷浓度变化和 PHAs 含量变化 (一级反应) 进行半对数线性回归, 硝态氮浓度变化 (零级反应) 进行线性回归, 可得三者的反应速率, 如表 3 所示。由表 3 可见: (1) 随着缺氧初始 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的升高, 缺氧 PHAs 降解速率常数 k_{PHAs} 、吸磷速率常数 k_{P} 和反硝化速率 $r_{\text{NO}_3\text{-N}}$ 升高。这说明较高 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度可为 DNPAOs 提供充足的电子受体, DNPAOs 可将体内储存的 PHAs 氧化分解获得能量, 进行超量吸磷作用, 表现为吸磷速率的提高。(2) 过高的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度会抑制 DNPAOs 的活性。大多数国内外研究结果表明^[13-15], 缺氧条件下磷的吸收速率与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度呈正比。



(a) $\text{NO}_3\text{-N} 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (MLSS = $3060 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



(b) $\text{NO}_3\text{-N} 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (MLSS = $3180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



(c) $\text{NO}_3\text{-N} 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (MLSS = $3050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 2 批式试验中不同硝态氮浓度时各基质的变化规律

Fig. 2 Substrate variations under different nitrate concentrations in batch experiments

但本研究发现当 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度从 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PHAs 的降解速率常数和吸磷速率常数并没有增加, 反而呈下降趋势; 并且试验过程中并没有出现 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累的现象 ($< 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 不存在 $\text{NO}_2\text{-N}$ 抑制缺氧吸磷的作用。这说明过高的硝态氮会对缺氧吸磷产生抑制作用, 这点与大多数国内外研究结果略有不同。

同时, 根据吸磷量、PHAs 消耗量和硝态氮反硝化数量, 可得 DNPAOs 利用单位 PHAs 的吸磷量分别为 0.40 、 0.43 和 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$, 利用单位硝态氮的吸磷量为 2.38 、 2.55 和 $2.37 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。可见, 这 2 个化学计量系数基本可视为定

表 3 不同硝态氮浓度条件下各基质缺氧变化速率

Table 3 Anoxic reaction rates of various substrates under different nitrate concentration

$\text{NO}_3\text{-N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	k_{P} / h^{-1}	k_{PHAS} / h^{-1}	$r_{\text{NO}_3\text{-N}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
10	0.042	0.13	0.80
20	0.066	0.18	0.96
30	0.061	0.17	1.00

Note: k means reaction rate constant, r means reaction rate.

值，即 DNPAOs 本身所固有的特性并没有受到影响。

3 结 论

混合液回流比大小对连续流 A/A/O 工艺中反硝化除磷作用的影响较大，缺氧除磷在系统除磷所起的作用和反硝化聚磷菌缺氧利用单位 PHAs 的吸磷量随着混合液回流比的增大呈现先升高后下降，在本试验条件下以 200 %时效果为最好，但反硝化聚磷菌的本身特性基本不受影响。因而，在运行实际污水处理厂时，应重点考察混合液回流比对反硝化聚磷菌的影响，创造有利条件提高反硝化聚磷菌的富集程度和活性，使反硝化除磷作用在污水处理工程中真正地起到节省碳源和能源的目的。

References

[1] Jeon C O, Park J M. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source. *Water Research*, 2000, 34 (7): 2160-2170

[2] Kishida N, Kim J, Tsuneda S, Sudo R. Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying polyphosphate-accumulating organisms. *Water Research*, 2006, 40 (1): 97-105

[3] Tsuneda S, Ohno T, Soejima K, Hirata A. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 27 (1): 191-196

[4] Zeng R J, Saunders A M, Yuan Z, Blackall L L. Identification and comparison of aerobic and denitrifying polyphosphate-accumulating organisms. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 83 (2): 140-148

[5] State Environmental Protection Administration of China (国家环境保护总局). *Inspects and Analysis Methods of Water*

and Wastewater (水和废水监测分析方法). 4th ed Beijing: China Environmental Science Press, 2002

[6] Xu Weifeng (徐伟锋), Chen Yinguang (陈银广), Gu Guowei (顾国维), Zhang Fang (张芳). Research on substrate transformation mechanism in A²/O process. *Chinese Journal of Environmental Science* (环境科学), 2006, 27 (11): 2228-2232

[7] State Environmental Protection Administration of China (国家环境保护总局), General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (国家质量监督检验检疫总局). *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918—2002 城镇污水处理厂污染物排放标准). Beijing: China Environmental Science Press, 2003

[8] Her J J, Huang J S. Influences of carbon source and ratio on nitrate/nitrate denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource Technology*, 1995, 54 (1): 45-51

[9] Gómez M A, González-López J, Hontoria-García E. Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 80 (1/2/3): 69-80

[10] Nyberg U, Aspegren H, Andersson B, Jansen J la C, Villadsen I S. Full-scale applications of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Water Science and Technology*, 1992, 26 (5/6): 1077-1086

[11] Kuba T, Murnleitner E, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. A metabolic model for the biological phosphorus removal by denitrifying organisms. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996, 52 (6): 685-695

[12] Katarzyna K, Bram K. A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch test. *Water Research*, 1999, 33 (10): 2291-2300

[13] Dae Sung Lee, Che Ok Jeon, Jong Moon Park. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system. *Water Research*, 2001, 35 (16): 3968-3976

[14] Luo Guyuan (罗固源), Ji Fangying (吉芳英), Luo Ning (罗宁), Xu Xiaoyi (许晓毅). The analysis of simultaneous denitrifying and dephosphorization with nitrate as electronic receiver. *Environmental Engineering* (环境工程), 2004, 22 (1): 32-35

[15] Li Yongzhi (李勇智), Wang Shuying (王淑滢), Wu Fansong (吴凡松), Dai Jinguo (代晋国), Peng Yongzhen (彭永臻). Selection and enrichment of denitrifying phosphate accumulating bacteria in biologically enhanced phosphate removal process. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2004, 24 (1): 45-49