

铁刨花对 A/O/A 工艺脱氮除磷效果的影响

古 创^{1,2}, 吴春英¹, 支霞辉¹, 黄 霞¹, 陈世民³, 董良飞^{1,2}

(1 清华大学 环境科学与工程系 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

2 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164 3 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为实现常温下城市生活污水的低能耗脱氮除磷, 进行了在厌氧/好氧/缺氧(A/O/A)工艺中添加铁刨花的对比试验。研究表明, 在温度为(25±1)℃、pH 值为 8.0±1、DO 为(1±0.5)mg/L、总 Fe 为(35±2)mg/L 和 HRT 为 9 h 的条件下, 该耦合工艺的亚硝态氮积累率可以稳定在 45%, 对 COD、TN 和 TP 的平均去除率分别为 86.6%、80.2% 和 90.4%; 出水 COD、TN、TP 平均浓度分别为 45.5、8.4、0.29 mg/L, 达到了 GB 18918—2002 的一级 A 标准; 耦合工艺对 TP 的去除主要是通过化学沉淀和絮凝作用, 其贡献率达 80%。可见, 通过生物与化学工艺的耦合可以实现短程硝化反硝化, 同时对 COD、TN 和 TP 的去除效果良好。

关键词: 厌氧/好氧/缺氧工艺; 零价铁; 短程硝化反硝化; 亚硝态氮积累

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)11-0005-04

Effect of Iron Shavings on Nitrogen and Phosphorus Removal in Anaerobic/Oxic/Anoxic Process

GU Chuang^{1,2}, WU Chun-ying¹, ZHIXIA-hui¹, HUANG Xia¹, CHEN Shimin³,
DONG Liang-fei^{1,2}

(1 State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2 School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3 School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract In order to achieve nitrogen and phosphorus removal from municipal domestic sewage at low energy consumption and normal temperature, the comparison test of adding iron shavings in the anaerobic/oxic/anoxic (A/O/A) process was performed. Steady nitrite nitrogen accumulation of 45.2% can be obtained at temperature of (25±1)℃, pH of 8.0±1, DO of (1±0.5) mg/L, total iron concentration of (35±2) mg/L and HRT of 9 h. The average removal rates of COD, TN and TP are 86.6%, 80.2% and 90.4% respectively. The effluent COD, TN and TP are 45.5 mg/L, 8.4 mg/L and 0.29 mg/L respectively, meeting the first level A criteria specified in GB 18918—2002. TP removal is mainly due to precipitation and flocculation, with contribution rate of 80%. It is concluded that shortcut nitrification and denitrification can be accomplished by the combined biological and chemical processes, and

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAC19B)

high removal rates of COD, TN and TP can be achieved

Key words anaerobic/oxic/anoxic process; zero-valent iron; shortcut nitrification and denitrification; nitrite nitrogen accumulation

在短程硝化反硝化污水处理工艺中,如何有效地实现亚硝态氮的稳定积累是很多学者关注的热点。近年来,国内外学者对零价铁废水处理工艺进行了大量的研究,均取得了良好的效果。首先,铁元素作为微生物生长的营养物质之一,对微生物的生长有促进作用,如投加适量的铁、锰能够改善硝化效果^[1];其次,零价铁还起到了还原、内电解和絮凝吸附等作用^[2-4],能提高对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TP 的去除效果^[5,6]。对于生物除磷而言,由于受进水中易生物降解有机物及其他工艺参数的影响,使得常规生物除磷工艺的效果不稳定且效率不高,当同时进行除磷和脱氮时,二者不能兼顾^[7,8]。为此,目前最常用的方法是在生化工艺中投加化学混凝剂,但混凝剂的价格较高,增加了水处理的成本。因此,探寻新的方法和廉价材料成为目前研究的重点^[9]。在常温和低 DO 值条件下,笔者将 Fe^0 与短程硝化反硝化技术相结合,采用铁刨花与 A/O/A 耦合工艺处理城市生活污水,对脱氮除磷过程进行了研究,以期在实际污水厂的运行提供理论依据和参考。

1 材料与 方法

1.1 工艺流程

工艺流程见图 1。反应器采用有机玻璃制成,每个单元的容积为 7 L,各单元之间采用隔板隔开。沉淀池为竖流式,直径为 20 cm。好氧反应单元经过特殊处理以防止投加的铁刨花进入厌氧和缺氧单元。铁在溶液中通常发生两种腐蚀:酸性溶液中的析氢腐蚀和碱性溶液中的吸氧腐蚀^[10]。在曝气的状态下,铁刨花与污水充分接触,提高了铁的腐蚀程度,使得水中含有大量的铁离子。试验采用分段式进水,其优点是可以延长厌氧区的水力停留时间使厌氧释磷更加充分,充分释磷后的厌氧出水一部分分流至缺氧区,聚磷菌在充分释磷后体内储存了大量的聚羟基丁酸酯 (PHB),有利于缺氧区以亚硝酸盐为电子受体进行聚磷。另外将部分原水分流至好氧区,可以提高好氧单元内的游离氨 (FA) 浓度,进而有利于亚硝酸菌的生长。除了两个好氧单元外,其他单元中均设有搅拌器,在好氧单元底部则安装了微孔曝气器,DO 由流量计调节。pH、DO 采用在

线控制,反应器内的温度由恒温加热棒来调节。

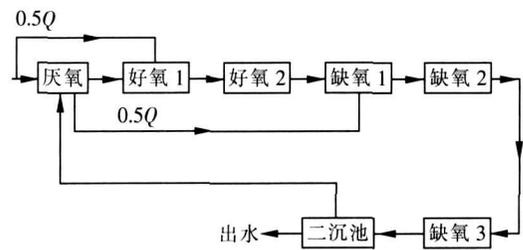


图 1 A/O/A 工艺流程示意

Fig 1 Schematic diagram of A/O/A process

1.2 试验材料

原水为清华大学校内生活污水,其 COD 为 280 ~ 400 mg/L (平均为 345 mg/L),氨氮为 40 ~ 60 mg/L (平均为 46.1 mg/L),TN 为 40 ~ 60 mg/L (平均为 47.9 mg/L),TP 为 2 ~ 4 mg/L (平均为 2.9 mg/L)。装置流量为 100 L/d 水力停留时间为 9 h 反应器内污泥浓度为 2 000 ~ 4 000 mg/L, SRT 控制在 20 d 左右,污泥回流比为 100%。

接种污泥取自北京某污水处理厂的好氧池,采用间歇培养法进行培养,并观察其生长变化情况。由于污泥取自好氧池,其硝化性能和活性较高,7 d 后即观察到污泥絮体增大的现象,其沉降性能良好,出水中无悬浮物,于是将污泥 (MLSS 为 2 200 mg/L 左右) 接种到反应器中进行试验。铁刨花来自金属机械加工厂,呈螺旋状,长为 30 ~ 50 cm,主要由零价铁和碳组成。由于表面被油膜和氧化膜覆盖,为防止产生钝化现象,在试验前采用 5% 的盐酸进行浸洗活化去膜。

1.3 分析项目与方法

采用标准方法分析各单元出水的 COD、总 Fe、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、TP 等^[11], pH 和 DO 分别采用 pH 计和溶氧仪在线测定。除测定总 Fe 时外,待测水样均经过离心分离 (3 000 r/min) 并用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤。

2 结果与讨论

2.1 对 COD 的去除效果

投加铁刨花前后进、出水 COD 的变化见图 2。投加铁刨花前进水 COD 为 280 ~ 390 mg/L (平均为

343.2 mg/L, 出水 COD 为 60~110 mg/L (平均为 82.6 mg/L), 平均去除率为 75.7%。虽然投加前有较高的去除率, 但其出水值波动较大, 不能稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的二级标准。投加铁刨花后出水 COD 平均为 45.5 mg/L, 耦合工艺对 COD 的平均去除率提高了 10.9%。投加铁刨花后的进水水质波动较大, 但耦合系统的出水 COD 浓度较投加前稳定, 说明耦合工艺具有一定的抗冲击负荷能力, 对 COD 的去除效果良好。分析原因是: ①铁刨花在碱性溶液中发生吸氧腐蚀, 在曝气的状态下, 其与污水充分接触, 提高了铁的腐蚀程度, 有机物分子上的羧基和羟基与 Fe³⁺ 形成 Fe—O 键能够在很大程度上改变其氧化还原电位, 加快电子的传递。同时, 可溶性的铁与有机物形成表面络合物^[12], 该络合物能大量吸附有机物, 降低污水中有机物的浓度。②电极反应的产物——新生态氢和 Fe²⁺ 能与水中的很多组分发生氧化还原反应, 可将胶体悬浮物等沉淀, 同时使某些难生化降解的物质变成易生化处理的物质, 提高了污水的可生化性。③铁是微生物生长的必要元素, 适量的铁元素能够促进微生物的生长。

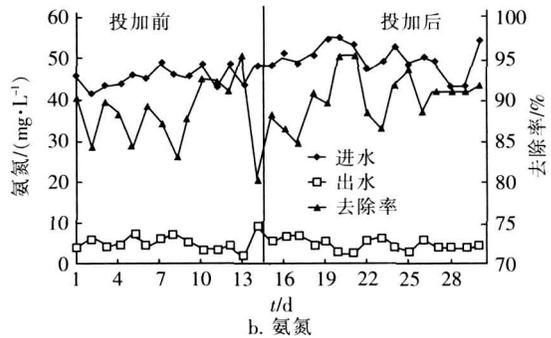


图 3 投加铁刨花对去除 TN 和氨氮的影响
Fig 3 Effect of iron shavings on TN and ammonia nitrogen removal

由图 3 可知, 系统进水 TN 和 NH₄⁺-N 浓度波动较大, 投加铁刨花前进水平均 TN 和 NH₄⁺-N 分别为 47.9 和 46.1 mg/L, 出水平均值分别为 12.5 和 5.3 mg/L, 去除率分别为 73.3% 和 88.4%。投加铁刨花后出水 TN 和 NH₄⁺-N 平均值分别为 8.4 和 4.8 mg/L, 平均去除率分别为 80.2% 和 90.5%, 对 TN 的去除率提高了 6.9%, 对氨氮的去除率也略有提高, 这是物理、化学和生物等多种因素共同作用的结果。首先, 铁作为细胞的成分和酶的催化剂, 对微生物的生长和生化反应均有促进作用^[13]; 其次, Fe⁰ 还可还原 NO₃⁻-N 从而促进对 TN 的去除。

短程硝化反硝化不仅有效地解决了传统生物脱氮除磷工艺中碳源不足的问题, 而且可节省曝气量并减少剩余污泥量^[14], 但是短程硝化反硝化对运行条件的要求比较苛刻, 且对自控技术以及管理人员的要求极高, 所以在实际应用中有一定难度。为考察投加铁刨花对短程硝化反硝化效果的影响, 测定了好氧 2 段出水 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 浓度的变化及 NO₂⁻-N 的积累率。结果表明, 投加前好氧 2 段出水 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 的平均浓度分别为 5.8 mg/L 和 15.7 mg/L, NO₂⁻-N 的积累率为 2.7%; 投加后好氧 2 段出水 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 的平均浓度分别为 9.5 mg/L 和 11.5 mg/L, NO₂⁻-N 的积累率达到了 45.2%。这说明铁离子对 NO₂⁻-N 的积累有明显的促进作用, 即对亚硝化反应的促进作用强于对硝化反应的。由此可见, 通过生物与电化学耦合的方法可以实现短程硝化反硝化, 而且该耦合工艺易于管理。

2.3 对磷的去除效果

试验结果表明, 投加铁刨花前进水 TP 平均为

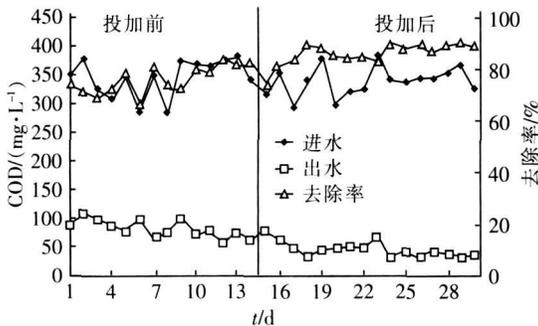
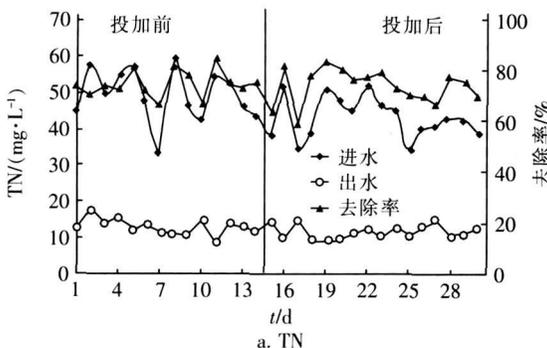


图 2 投加铁刨花对去除 COD 的影响
Fig 2 Effect of iron shavings on COD removal

2.2 对氮的去除效果

图 3 是进、出水 TN 和 NH₄⁺-N 浓度的变化。



2.9 mg/L, 出水 TP 平均为 0.5 mg/L, 平均去除率为 82.4%; 投加铁刨花后进水水质基本上无变化, 但是出水 TP 降到 0.29 mg/L, 去除率提高到 90.4%, 而且出水水质比较稳定。可见, 耦合工艺对 TP 的去除率高且稳定, 避免了常规反硝化结束后系统发生二次释磷导致除磷不稳定的现象。对 TP 的去除主要是化学沉淀、絮凝和生物反硝化共同作用的结果。为考察三者对去除 TP 的贡献率, 设计了如下静态试验: 将反应器中的活性污泥取出, 在反应器中只投加相同质量、同批次的铁刨花, 并保持其他控制条件不变。静态试验中对 TP 的去除可以看作是化学沉淀和絮凝共同作用的结果。测定显示, 在 HRT 为 9 h 的条件下, 静态除磷试验和耦合工艺的除磷率分别为 83.9% 和 96.8%, 表明化学沉淀和絮凝作用对去除 TP 的贡献率为 80% 左右, 生物除磷只约占 20%, 而且化学沉淀和絮凝的除磷速率大于生物除磷的。分析其原因, Fe^0 在溶液中发生内电解反应而生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 它们可与磷酸根反应生成磷酸铁或羟基磷酸铁沉淀; 在好氧池中 Fe^0 发生氧化还原反应生成了具有较强吸附及絮凝活性的氧化铁络合物, 能吸附水中的部分磷, 从而使得化学沉淀和絮凝除磷的速率大于生物除磷。

3 结论

① A/O/A 反应器与铁刨花的耦合工艺对城市生活污水的净化效果好, 其出水 COD、TN、TP 平均浓度分别为 45.5、8.4、0.29 mg/L, 均达到了 GB 18918—2002 的一级 A 标准。

② 投加铁刨花后亚硝态氮的积累率由 27% 提高到 45.2%, 即通过生物与电化学耦合的方法可以实现短程硝化反硝化, 而且该耦合工艺易于管理和实现。

③ 耦合工艺对 TP 的去除主要是通过化学沉淀和絮凝作用, 其贡献率达 80%, 而生物除磷仅占 20%, 同时该工艺还避免了常规反硝化结束后系统发生二次释磷导致除磷不稳定的现象。

参考文献:

[1] 王秀衡, 任南琪, 王爱杰, 等. 铁锰离子对硝化反应的

影响效应研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35 (1): 65-66

- [2] Mogens Henze, Poul Harremoës. 污水生物处理与化学处理技术 [M]. 国家城市给水排水工程技术研究中心译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
- [3] Boisseret J. P. Phosphate adsorption in flocculation processes of aluminum sulphate and poly-aluminum-silicate-sulphate [J]. Water Res, 1997, 31 (8): 1939-1946
- [4] 吴继锋. 零价铁处理废水的机理及应用 [J]. 安庆师范学院学报, 2001, 7(2): 78-79.
- [5] 葛利云, 邓欢欢, 王红武. 铁内电解与短程硝化反硝化 SBR 工艺耦合对胞外聚合物的影响 [J]. 工业水处理, 2007, 27(7): 64-67
- [6] 樊金红, 马鲁铭, 高廷耀. 催化铁内电解-悬浮填料 CAS 工艺处理化工废水 [J]. 工业水处理, 2008, 28 (2): 23-25
- [7] 邱维, 张智. 城市污水化学除磷的探讨 [J]. 重庆环境科学, 2002, 24(2): 81-84
- [8] 邓荣森, 郎建. 城市污水生物除磷脱氮机理研究探讨 [J]. 重庆建筑大学学报, 2002, 24(3): 106-111
- [9] 赵恩海, 朱文亭. 我国污水处理的发展趋势 [J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(4): 39-41
- [10] 王有乐, 马炜, 张庆芳. 铁碳体系析氢与吸氧反应过程净化废水机理的研究 [J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(2): 68-70
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [12] 彭彬, 刘燕, 张旭栋. 铁刨花对上流式厌氧污泥床反应器室温下处理城镇污水的影响 [J]. 2008, 47(3): 398-402
- [13] 李浩然. 生物催化铁锰离子及其氧化物的循环转化 [J]. 科学技术与工程, 2003, 3(4): 381-383
- [14] 王磊, 吴蓓. 同步短程硝化反硝化研究 [J]. 水资源保护, 2007, 23(4): 88-94

作者简介: 古创 (1981-), 男, 河南唐河人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。

电话: 15995016964

E-mail: chkingu@gmail.com

通讯作者: 黄霞

收稿日期: 2010-01-03