

A^2/O 工艺中的反硝化除磷

彭 轶¹ 彭永臻^{1,2} 吴昌永¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090;

2. 北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022)

摘 要 A^2/O 工艺是一种最简单的同步脱氮除磷工艺,但由于其系统中固有的基质竞争和污泥龄等矛盾,在实际应用中特别是处理低 C/N 比污水时脱氮除磷效率较低。反硝化除磷工艺作为近年来颇受关注的污水生物处理新技术,由于在脱氮除磷过程中可以在碳源利用上耦合,可从一定程度上缓解 A^2/O 工艺中的基质竞争矛盾,使得其在处理低 C/N 比污水时也能实现较高的脱氮除磷效率。就反硝化除磷的技术原理,结合其在 A^2/O 工艺中的最新研究成果及其控制策略,对 A^2/O 工艺中的反硝化除磷的实现、维持及影响因素进行了分析和探讨,并对其发展方向进行了展望。

关键词 A^2/O 工艺 反硝化除磷 控制策略

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)06-0752-05

Denitrifying phosphorus removal in A^2/O process

Peng Yi¹ Peng Yongzhen^{1,2} Wu Changyong¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090;

2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract Anaerobic-anoxic-oxic (A^2/O) process is a simple wastewater treatment process that can achieve both nitrogen and phosphorus removal. However, some inherent contradictions, for example, substances competition and SRT problems, make it very difficult to raise the nutrients removal efficiency when treating low C/N ratio wastewater. As a new developed technology, denitrifying phosphorus removal can solve those contradictions to a certain extent, even treating low C/N ratio wastewater. The aims of this work are to exhibit the technique principle of denitrifying phosphorus removal and the latest research in A^2/O process with denitrifying phosphorus removal. Some operational strategies are also included to give a total presentation of A^2/O process with denitrifying phosphorus removal. The main developmental trends of denitrifying phosphorus removal in A^2/O are also discussed here.

Key words anaerobic-anoxic-oxic(A^2/O) process; denitrifying phosphorus removal; control strategies

随着水体“富营养化”现象的日益严重,使得从前仅以去除 BOD、SS 为目标的污水处理厂必须具有脱氮除磷的功能。低 C/N 比生活污水在我国普遍存在,而如何提高其脱氮除磷效率一直是个难题。因此,如何在已有的反应构筑物基础上采用革新的运行方式以提高低 C/N 比污水的脱氮除磷功效是当今污水处理领域的研究热点之一。

A^2/O 工艺具有构造简单、总水力停留时间短、运行费用低、控制复杂性小、不易产生污泥膨胀等优点,是我国现有的城市污水处理厂中的主流工艺之一。然而 A^2/O 工艺中脱氮除磷的过程比较复杂,其中涉及的硝化、反硝化、释磷和吸磷等多个生化反应过程在同一污泥系统中实现,且各个过程的目的不

同,对微生物组成、基质类型及环境条件的要求也各不相同^[1]。故 A^2/O 工艺也存在基质竞争(脱氮和除磷过程对碳源的竞争)、泥龄矛盾(脱氮和除磷要求的泥龄范围不同)、总氮去除率难以提高等一些弊端,特别是处理低 C/N 比的污水时矛盾更加突出^[2]。

反硝化除磷工艺由于在脱氮和除磷上可以达到

基金项目: 国家自然科学基金-海外青年学者合作研究基金项目(50628808);北京市科技计划项目(D07050601500000);北京市教委科技创新平台项目

收稿日期: 2007-12-09; **修订日期:** 2008-01-07

作者简介: 彭轶(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向:污水处理新工艺。E-mail: py301103@163.com

“一碳两用”,节省碳源,因此可在一定程度上缓解 A²/O 工艺中的基质竞争矛盾。研究 A²/O 工艺中实现反硝化除磷的可行性、A²/O 反硝化除磷工艺的运行效果、过程控制、影响因素及其生化代谢模型对目前国内众多的采用 A²/O 工艺的污水生物处理厂脱氮除磷具有重要的指导意义和现实应用价值。本文就反硝化除磷的技术原理,结合其在 A²/O 工艺中的最新研究成果,对 A²/O 工艺中的反硝化除磷进行分析和探讨,以期为该技术在传统的 A²/O 工艺中运用提供理论依据和技术支持,这对提高低 C/N 比城市污水的脱氮除磷效率有着重要的意义。

1 反硝化除磷的机理及其研究进展

早在 20 世纪 80 年代中期,Hascoet 等^[3]、Gerber 等^[4]和 Comeau 等^[5]就发现聚磷菌能够在缺氧环境中以硝态氮作为电子受体进行吸磷的现象,之后的 1993 年,荷兰 Delft 科技大学的 Kuba 等^[6]在试验中亦观察到:在厌氧/缺氧交替运行的条件下,易富集一类兼有反硝化除磷作用的兼性厌氧微生物,该微生物能利用 O₂ 或者 NO₃⁻ 作为电子受体。

针对反硝化除磷现象的出现,研究者们提出了生物除磷系统中的聚磷菌(PAO)可分为两类菌属的假说:即一类 PAO 可以以 O₂ 作为电子受体,而另一类 PAO 则既能以 O₂ 作为电子受体又可利用 NO₃⁻ 作为电子受体。人们将第二类聚磷菌称为反硝化聚磷菌(DNPAOs)^[7]。近几年,Saito 等^[8]、王爱杰等^[9]先后证实了亚硝酸盐也可以作为电子受体实现反硝化除磷。因此,三类菌属学说也日益得到普遍的认可,即还存在一类 PAO 能以 NO₂⁻ 作为电子受体。

反硝化脱氮除磷理论的提出有希望解决传统脱氮除磷工艺自身无法解决的矛盾。反硝化除磷理论打破了传统脱氮除磷机理所认为的脱氮除磷必须分别由专性反硝化菌和专性聚磷菌来完成的理念,使得除磷和反硝化脱氮过程用同一类微生物来实现,这对生物脱氮除磷机理是一重大突破和飞跃,为生物脱氮除磷工艺的发展开辟了新天地。

采用反硝化除磷技术的工艺主要分为单污泥和双污泥两种系统。其中在双污泥工艺中,硝化菌和除磷污泥分开,以生物膜的形式独立生长,使得各种微生物均能在各自最优的条件下生长,易于实现反硝化除磷过程。双污泥工艺的代表有 DEPHAN-
OX^[10]和 A₂NSBR 等。其中 A₂NSBR 在 N/P 比最优

的情况下,其与传统的脱氮除磷工艺相比不仅 COD 耗量可节省 50%,氧气耗量降低 30%,污泥产量也减少 50%,除磷效率接近 100%^[11]。可以说双污泥工艺是专门针对反硝化除磷而设计的工艺。

而在单级工艺中,DNPAOs,硝化菌及非聚磷异养菌同时存在于同一悬浮生长的混合液中,经历厌氧/缺氧/好氧等条件的变化。根据 Kuba 等^[11]的理论,具有前置反硝化特征的单污泥 A²/O 工艺应该能存在反硝化除磷现象。相比起双级工艺,在单级工艺上应用反硝化除磷要困难得多。

2 A²/O 工艺中反硝化除磷的实现及性能的研究现状

2.1 反硝化除磷的实现

按照反硝化除磷的理论,结合 A²/O 工艺的特点,在 A²/O 工艺中通过适当调整工艺参数使得反硝化聚磷菌(DNPAO)的富集程度达到最大,可采用的措施有 3 个:①增加混合液回流比以便于在缺氧段为聚磷菌提供足够的电子受体 NO₃⁻-N;②调整污泥龄(SRT)使反硝化聚磷菌的活性最高,使缺氧吸磷量达到最大;③降低回流至厌氧区内的 NO₃⁻-N 浓度,避免反硝化异养菌与聚磷菌竞争有限的有机物。

Vlekke 等^[12]通过对 2 组序批反应器的对比试验提出聚磷菌利用硝酸盐作为电子受体时,比利用氧气作为电子受体的速率低,同时硝酸盐作为电子受体时,也将消耗更多的碳源。Kuba 等^[13]通过研究发现以硝酸盐为电子受体时,反硝化除磷效率仅为好氧除磷效率的 80%。在 A²/O 工艺中,反硝化聚磷菌同反硝化异养菌同时存在,两者在缺氧区会竞争有限的 NO₃⁻-N 资源。由于普通的异养反硝化菌具有竞争优势^[12],因而,在多种群的系统中,若缺氧反应器中的硝酸盐负荷低于传统异养菌的脱氮能力,则传统异养菌将会战胜聚磷菌从而争夺到有限的硝酸盐。反之,若硝酸盐负荷高于传统异养菌的脱氮能力,反硝化聚磷菌就将利用多余的硝酸盐从而在系统中生存下来。

曹雪梅^[14]采用 52 L A²/O 反应器,应用表 1 中的运行参数,处理人工合成废水,磷酸盐的去除特性如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在启动初期,缺氧段去除率很低,但随着时间的延续,不断通过好氧区回流硝化液刺激反硝化除磷菌的富集,缺氧除磷率逐渐升高,在启动后期,平均缺氧吸磷量高达 21.3 mg/L,缺氧段对磷的吸收去除已经达到 69%

左右。这一结果也印证了反硝化聚磷菌富集的关键在于缺氧段的硝酸盐的负荷,同时也可以说明在种泥中确实存在一部分反硝化聚磷微生物可以利用硝酸盐作为电子受体,在经过强化后,反硝化聚磷菌可逐渐成为聚磷污泥中的优势菌种。

表1 A^2/O 工艺中反硝化除磷启动阶段的工艺参数

Table 1 Technological parameters of A^2/O process in denitrifying phosphorus removal starting step

参数	数值
Q 总进水 (L/h)	6.85
r 内循环比	2~3
R 回流比	0.6
T ($^{\circ}C$)	22 ± 0.5
F/M (kg COD/kg MLSS $\cdot$ d)	0.30 ± 0.01
厌氧段 HRT(h)	1.4
缺氧段 HRT(h)	1.4
好氧段 HRT(h)	4.2
总 HRT(h)	7
二沉池 HRT(h)	4
DO (mg/L)	15
SRT (d)	152
SVI (mL/g)	2~2.5

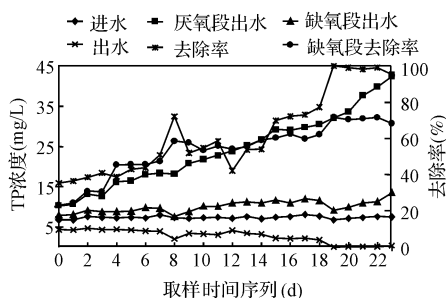


图1 磷酸盐的去除特性

Fig. 1 Characteristics of TP removal

王晓莲等^[15]在 A^2/O 中也证实了当缺氧区出水硝酸盐浓度控制在 $1 \sim 3$ mg/L, 对应的内循环比为 $3 \sim 3.5$ 时, A^2/O 中可发生明显的反硝化除磷现象, 且此时的反硝化除磷对工艺整体除磷的贡献最大。在这种运行工况下不仅促进了反硝化除磷菌的积累和生长, 而且由于反硝化除磷对工艺整体除磷的贡献, 好氧区的曝气量从 400 L/h 降低为 320 L/h, 从而节省了曝气量, 降低了曝气能耗。

2.2 反硝化除磷稳定运行影响因素的研究现状

2.2.1 进水水质对于反硝化除磷的影响

C/N 比、 C/P 比关系着 A^2/O 工艺的去除效果。根据不同的 C/N 比、 C/P 比确定合理的反硝化除磷工艺运行方式可以最大程度的发挥反应器的去除效率。

(1) C/N 比对反硝化除磷的影响

不同的 C/N 比对缺氧区反硝化除磷的影响是不同的, 大致分以下 2 种: 当 C/N 比过高时, 即相对较高的有机负荷时, 进水中的总 COD 并不能在厌氧区内被聚磷菌完全利用, 而剩余的过量 COD 进入缺氧区。当缺氧区内同时存在外碳源和胞内储存物 PHB 2 种电子受体时, 反硝化除磷菌首先与外碳源发生反硝化反应, 待外碳源耗尽时开始利用胞内储存物 PHB 作为碳源发生反硝化反应。因此进入缺氧区的较高的碳源浓度又会降低系统的反硝化除磷能力。同时进水碳源较高时, 将导致异养菌的大量繁殖, 而自养型硝化菌在竞争中占不到优势, 从而影响系统的硝化性能。进而影响缺氧区的反硝化除磷菌所需的电子受体硝酸盐的产量, 因而当 C/N 比过高时反硝化除磷效果将下降。

另一方面, 当进水 C/N 比较低时, 碳源成为反硝化除磷的限制条件。进水 C/N 比较低时, 会使大量硝态氮通过污泥回流进入厌氧区, 而较高的硝态氮浓度将会影响厌氧区将进水碳源转化为聚磷菌体内的 PHB。尽管外碳源的影响被消除, 而进入缺氧区的胞内储存物 PHB 的数量将会大大影响反硝化除磷菌利用其完成吸磷的过程。因而当 C/N 比过低时反硝化除磷效果同样将下降。因此在 A^2/O 工艺中应用反硝化除磷存在一个最佳 C/N 比。

(2) C/P 比对反硝化除磷的影响

不同的 C/P 比对缺氧区反硝化除磷的影响同样可以分以下 2 种: 当进水 C/P 比较低时, 由于碳源的缺乏导致厌氧区难以充分的释磷进而将体内的聚磷和糖源作为乙酸合成胞内储存物 PHB, 从而进入缺氧区时, 有限的 PHB 成为反硝化除磷的限制因素, 最终反硝化除磷效果不佳; 当进水 C/P 比较高时, 即系统中的溶解性 COD (SCOD) 的量相对进水磷的浓度充足, 因而净结果是总磷得以去除。然而 SCOD 不能在厌氧区得以充分利用, 进入缺氧区将促进聚糖菌 (GAOs) 的生长, 长期处于此条件下的反应器中容易富集 GAOs, 从而逐渐淘汰 DNPAOs 和 PAOs 的含量, 进而反硝化除磷效果恶化, 甚至除

磷效果也将下降^[16]。而且这种累积的影响是长期的,需要较长的时间才能得以恢复。

王晓莲等^[15]证实了当进水 C/P 比小于 32 时, A²/O 系统对磷的去除效果随 C/P 比的上升而线性增加。当进水 C/P 比高于 32 时,系统磷的去除效果稳定在 90% ~ 98% ,出水磷浓度小于 0.15 mg/L,表明在 A²/O 系统中进水 C/P 比高于 32 时就可以实现稳定高效的出水水质。依照系统中的 PHB 来考察系统缺氧区反硝化除磷菌的作用; C/P 在 23 ~ 55 之间时,进入缺氧区的 PHB 的量随进水 C/P 比的增加而增加,合成的 PHB 量越充足,提供的内碳源越多,反硝化效果越大。

2.2.2 内循环比对反硝化除磷的影响

硝化液回流是 A²/O 系统重要的控制参数,其主要归因于硝化液回流的作用在于向缺氧区提供硝态氮从而作为反硝化或反硝化除磷的电子受体。回流比较低时,缺氧区的 NO_x-N 不足,将会影响微生物的反硝化作用的充分发挥,且不利于反硝化除磷菌在缺氧池中的富集,最终系统的脱氮除磷的效果会变差。同时,当回流比较高时,能耗较高,更重要的是随硝化液一同进入反应器的溶解氧会彻底破坏缺氧环境,同时氧气作为电子受体影响系统的脱氮除磷的能力。另一方面,如若缺氧区的反硝化潜力没有充分发挥,势必会导致出水氮浓度过高,进而积累于污泥中。而随着回流污泥进入厌氧段之后,高浓度的 NO_x-N 将会破坏厌氧段的磷的释放,从而影响后续的缺氧吸磷作用。从长远角度来看,将最终影响系统的脱氮除磷作用。因此,硝化液回

流量的确定对于 A²/O 系统中的反硝化除磷至关重要。

王晓莲等^[17]考察了内循环比对于缺氧磷吸收的影响。其中选取了 8 种不同的内循环比,研究了内循环比 R 对于反硝化除磷和 TN, TP 去除作用的影响。其研究结果如表 2 所示。

表 2 数据反应了当在充足的电子受体条件下, DNPAOs 最大的反硝化潜力被充分利用;另一方面,随着内循环比增加,内循环混合液中携带的溶解氧浓度增加并被引入缺氧区,从而抑制缺氧磷的吸收。因此当缺氧区出水硝酸盐浓度控制在 1 ~ 3 mg/L 时,对应的内循环比为 3 ~ 3.5,此时的反硝化除磷性能最佳,不仅促进了反硝化除磷菌的积累和生长,而且节省内循环能耗。

2.2.3 体积比对反硝化除磷的影响

A²/O 工艺作为推流式的连续流反应器,体积比的变化可以看作是 A²/O 反应器作为生物选择器的运行条件的变化。Terrence 等^[18]探讨了传统脱氮除磷工艺中的体积比对于除磷的影响。当厌氧区的停留时间较短时,厌氧区内的非聚磷菌同聚磷菌关于有机底物的竞争会导致系统中除磷效率较低;当缺氧区的停留时间较长时,系统的反硝化效果好,但是容易出现二次放磷的现象。王晓莲等^[15]针对体积比对 A²/O 工艺的反硝化除磷的影响进行了深入研究,其试验结果表明,在相同的进水 C/N 比和 C/P 比条件下,厌氧和缺氧体积之和高的系统中, TN、TP、缺氧/好氧吸磷速率比 K 和反硝化速率较高。值得注意的是,该试验结果的前提是系统实现完全硝化。从不同体积比的比较可以得出,该系统中最优体积比是 1:1:2,但运行前提是 C/N 和 C/P 必须高于 6 和 45。

2.3 短程硝化反硝化除磷问题

对于 A²/O 反应器中实现同步的反硝化除磷和短程硝化目前处于起步阶段。其优势显而易见,在反硝化除磷的基础上实现的短程硝化将会更加节能降耗,提高脱氮除磷效率。然而其难度在于如何控制不同阶段的参数和控制硝化进行的程度。同时关于亚硝酸盐对反硝化除磷的影响的研究结果也存在争议。

Meinhold 等^[19]研究表明,当亚硝酸盐的浓度较低(低于 4 mg/L),其对于系统的除磷效果没有较大的影响,在这个浓度范围下,在没有硝酸盐和氧气的情况下,聚磷菌常利用亚硝酸盐作为电子受体;而当

表 2 不同内循环回流比 R 对应的平均缺氧区出水硝酸氮浓度和缺氧/好氧磷吸收比 K

Table 2 Variations average anoxic NO₃⁻-N concentrations and K under different of R

内循环比 R	缺氧区平均出水	缺氧/好氧磷吸收比 K		
	硝酸氮浓度 (mg/L)	最大值	最小值	平均值
0	1.2	-40.96	-32.75	-38.89
1.5	0	-22.31	-7.98	-12.34
2	0	-8.24	0.37	-2.68
2.5	0.28	19.35	6.42	8.19
3	1.23	48.97	31.54	38.92
3.5	2.2	68.21	48.62	63.89
4	3.7	62.58	50.13	58.43
4.5	5.71	47.93	29.76	

亚硝酸盐的浓度较高(约超过 8 mg/L)时,会彻底抑止反硝化除磷,并且极大地恶化好氧吸磷过程。亚硝酸盐的抑止作用是长期的,可以维持几个小时且不仅仅发生在仅有亚硝酸盐单独存在的情况下。这说明了聚磷菌利用亚硝酸盐的代谢途径的研究是非常有必要的,这是一个长期的过程,需要了解一些试验条件,诸如底物浓度、生物组成和更加复杂有效的分析手段。当这些都得到深入了解时,同步短程硝化的反硝化除磷的研究才更有意义。

3 总结和展望

A²/O 系统中可以实现稳定的反硝化生物除磷,甚至在低 COD/TN 比值(COD/TN < 6)条件下,也可以通过控制适当的条件在反应器中富集反硝化聚磷微生物,其要点在于缺氧段的硝酸盐的负荷的控制。

在 A²/O 工艺中好氧段实现短程硝化,同时在缺氧段实现以亚硝酸盐为电子受体的短程反硝化除磷,对于提高低 C/N 比生活污水的脱氮除磷效率具有更重要的意义。这将是今后的研究重点和难点,同时考察在 A²/O 工艺中实现短程硝化反硝化的更有效的方法及亚硝酸盐对除磷的影响,这对完善 A²/O 中的反硝化除磷体系将有重要的研究意义。

参考文献

- [1] 张洁,胡卫新,张雁秋. 城市污水生物脱磷除氮工艺的新进展. 污染防治技术, **2003**, 16(3): 40~42
- [2] 张杰,臧景红. A²/O 工艺的固有缺欠和对策研究. 给排水, **2003**, 29(3): 22~26
- [3] Hascoet M. C., Florentz M. Influence of nitrates on biological phosphorus removal nutrient wastewater. Wat. SA. **1985**, 11(1): 23~26
- [4] Gerber A., Villiers R. H., Mostert E. S., *et al.* The Phenomenon of Simultaneous Phosphate Uptake and Release and its Importance in Biological Nutrient Removal: Biological Phosphate Removal from Wastewaters. Pergamon Press, Oxford, **1987**. 123~134
- [5] Comeau Y., Oldham W. K., Hall K. J. Dynamics of carbon reserves in biological dephosphatation of wastewater. In: Biological Phosphate Removal from Wastewaters. Pergamon Press. Oxford, **1987**. 39~55
- [6] Kuba T., Van Loosdrecht M. C. M. Phosphorus removal from wastewater by anaerobic/anoxic sequencing batch reactor. Wat. Sci. Tech., **1993**, 27(5~6): 241~252
- [7] Vlekke G. J. F. M., Comeau Y., Oldham W. K. Biological phosphate removal from wastewater with oxygen or nitrate in sequencing batch reactors. Environmental Technology Letters, **1988**, 9: 791~796
- [8] Saito T., Brdjanovic D., Van Loosdrecht M. C. M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms. Wat. Res., **2004**, 38(14): 3760~3768
- [9] 王爱杰,吴丽红,任南琪,等. 亚硝酸盐为电子受体反硝化除磷工艺的可行性. 中国环境科学, **2005**, 25(5): 515~518
- [10] Bortone G., Marsili Libelli S., Tilche A., *et al.* Anoxic phosphate uptake in the dephanox process. Wat. Sci. Tech., **1999**, 40(4~5): 177~185
- [11] Kuba T., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system. Wat. Res., **1996**, 30(7): 1702~1710
- [12] Vlekke G. J. F. M., Comeau Y., Oldham W. K. Biological phosphorus removal from wastewater with oxygen and nitrate in sequencing batch reactor. Environ. Technol. Lett., **1988**; 9: 791~796
- [13] Kuba T., Smolders G. J. F., van Loosdrecht M. C. M., *et al.* Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. Wat. Sci. Tech., **1993**; 27(5/6): 241~252
- [14] 曹雪梅. A²/O 工艺反硝化除磷的实现及性能的研究 [硕士学位论文]. 哈尔滨工业大学, **2007**. 16~25
- [15] 王晓莲,王淑莹,彭永臻. 进水 C/P 比对 A²/O 工艺性能的影响. 化工学报, **2005**, 56(9): 1765~1770
- [16] 马民,陈银广,顾国维. 聚磷菌与聚糖菌竞争影响因素的研究进展. 环境科学与技术, **2006**, 29(1): 102~104
- [17] 王晓莲,王淑莹,于德爽. 强化 A²/O 工艺反硝化除磷性能的运行控制策略. 环境科学学报, **2006**, 26(5): 722~727
- [18] Terrence M. C., Rahul N., Mauricio Z., *et al.* Changes in anoxic denitrification rate resulting from prefermentation of a septic phosphorus-limited wastewater. Wat. Environ. Res., **2004**, 76(1): 23~28
- [19] Jens Meinhold, Eva Arnold Steven Isaacs. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge. Wat. Res., **1999**, 33(8): 1871~1883