

低温条件下复合铁酶促对活性污泥系统脱氮除磷效果的影响*

尹志轩¹ 李思玉¹ 毕学军¹ 黄开² 隋卫燕¹

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 上海市市政工程设计研究总院集团第七设计院有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 为解决低温条件下活性污泥系统普遍存在的生化反应速率低的问题, 在倒置 A²/O 工艺中考察了低温条件下复合铁酶促对活性污泥脱氮除磷效果的影响, 探究了系统中的氮磷转化规律。研究表明: 与普通活性污泥系统相比, 复合铁酶促活性污泥系统表现出更好的低温适应能力, 脱氮除磷效果更佳, 运行更为稳定; 当温度为 8℃ 时, 普通活性污泥系统的氨氮平均去除率仅为 31.4%, 而复合铁酶促活性污泥系统的氨氮去除率仍然可以维持在 72.0% 左右; 通过投加碳源可以显著提高磷酸盐的去除率, 复合铁酶促活性污泥系统和普通活性污泥系统磷酸盐去除率分别为 97.5% 和 89.0%。在低温条件下, 复合铁酶促活性污泥系统的比硝化速率是普通活性污泥系统的 1.6 倍, 但其厌氧释磷量和好氧吸磷量均较低。复合铁酶作用可有效改善活性污泥系统在低温环境的脱氮除磷效果。

关键词: 低温; 活性污泥; 复合铁; 酶促; 脱氮除磷

DOI: 10.13205/j.hjgc.201811009

NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL IN COMPOSITE IRON ENZYMATICAL ACTIVATED SLUDGE SYSTEM AT LOW TEMPERATURE

YIN Zhi-xuan¹, LI Si-yu¹, BI Xue-jun¹, HUANG Kai², SUI Wei-yan¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China; 2. The Seventh Design Institute Co., Ltd, Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group), Qingdao 266071, China)

Abstract: To solve the problem of low biochemical reaction rate in activated sludge system at low temperature, this study investigated the effect of composite iron enzyme catalyst on the nitrogen and phosphorus removal in the inverted A²/O process, and the nitrogen and phosphorus transformation pattern was further explored. The results showed that, compared with the conventional activated sludge (CAS) system, the composite iron enzymatic activated sludge (CIEAS) system behaved better adaptability to low temperature, with higher nitrogen and phosphorus removal rate and more stable operation. When the temperature was at 8℃, the average ammonia nitrogen removal rate of the CAS system was only 31.4%, compared with around 72.0% of the CIEAS system. Carbon source supplement could significantly improve the phosphate removal rate, resulting in 97.5% and 89.0% in CIEAS system and CAS system respectively. At the low temperature, the specific nitrification rate in the CIEAS system was 1.6 times of that of the CAS system, but with lower phosphorus anaerobic release and aerobic uptake amounts. Composite iron enzymatic action could effectively improve the removal effect of nitrogen and phosphorus in the activated sludge system at low temperature.

Keywords: low temperature; activated sludge; composite iron; enzyme catalyst; nitrogen and phosphorus removal

0 引言

我国北方城镇污水处理厂普遍存在冬季低温条

件下脱氮除磷效果差的问题, 传统的活性污泥系统无法满足出水水质要求。针对这一问题通常采取的对策主要包括外加碳源、延长污泥停留时间 (sludge retention time, SRT) 以提高污泥浓度等, 但这些手段

* 水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07101-002)。

收稿日期: 2018-03-12

均有其局限性:投加碳源耗费大量能源,且低温条件下微生物生长缓慢难以保证污泥浓度。本课题组前期研究表明:在常温条件下复合铁酶促活性污泥可以强化脱氮除磷效果^[1-3 5],为其在低温条件下的应用提供了研究基础及可能性。本研究在倒置 A²/O 工艺中对比了低温条件下复合铁酶促活性污泥与传统活性污泥的脱氮除磷效果,并进一步考察了不同温度条件下两者的氮、磷转化规律。

1 实验部分

1.1 实验废水

实验废水为青岛李村河污水处理厂初沉池出水,主要水质指标如表 1 所示。该污水厂所接纳的污水中有 50% 来自印染厂、酿造厂、造纸厂、肉联厂、化工厂等排放的工业废水,污水成分复杂,可生化性较差。

表 1 实验废水水质

水质指标	范围
$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	200 ~ 400
$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	40 ~ 65
$\rho(\text{TN}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	50 ~ 80
$\rho(\text{COD}) / \rho(\text{TN})$	4 ~ 6
$\rho(\text{PO}_4^{3-} - \text{P}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3 ~ 6
$\rho(\text{TP}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	4.5 ~ 9
pH	6 ~ 9

1.2 实验装置及操作运行方法

实验采用两组平行运行的连续流反应装置,分别为复合铁酶促活性污泥(composite iron enzymatic activated sludge, CIEAS)系统与传统活性污泥系统(conventional activated sludge, CAS)系统。两组系统均以倒置 A²/O 工艺方式运行,工艺流程如图 1 所

示。单组系统生化池总有效容积为 268 L,各反应区段的容积比为 1:1:2(缺氧区:厌氧区:好氧区)。

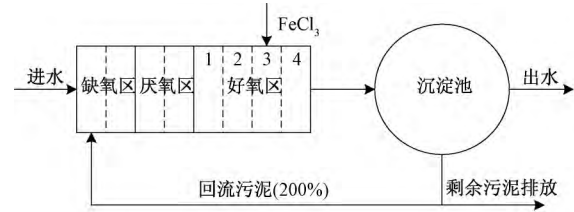


图 1 实验装置工艺流程

Fig. 1 Experimental equipment process

CAS 系统的接种污泥为青岛市李村河污水处理厂回流污泥,而 CIEAS 系统的接种污泥为前期培养的复合铁酶促活性污泥^[2]。系统启动期间分别加入一定量的接种污泥,使得各系统初始污泥浓度约为 4 000 mg/L。运行期间向 CIEAS 系统好氧区的第 3 格投加 FeCl₃(图 1),以补充因剩余污泥排放而流失的铁离子,并维持 CIEAS 系统的污泥含铁量在 0.05 g/g 左右。

表 2 总结了实验期间连续流反应装置的工艺操作运行条件。各系统首先在低温条件(10 ~ 12 °C)下启动(第 1 阶段),并逐步提高温度以对比各系统在相同运行条件下的脱氮除磷效果。其中在第 3 阶段向系统中投加碳源以考察其对脱氮除磷的影响。在温度相对较高的第 4 阶段(17 ~ 18 °C),考察水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)和污泥停留时间(sludge retention time, SRT)降低时各系统脱氮除磷效果的变化。

表 2 工艺操作运行条件

Table 2 Technical operation conditions

运行参数	第 1 阶段		第 2 阶段		第 3 阶段		第 4 阶段	
	CIEAS 系统	CAS 系统	CIEAS 系统	CAS 系统	CIEAS 系统	CAS 系统	CIEAS 系统	CAS 系统
$\rho(\text{MLSS}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3 646	2 901	4 690	4 551	6 267	5 841	7 360	7 120
MLVSS/MLSS	0.40	0.35	0.52	0.46	0.56	0.56	0.64	0.61
运行时段/d	0 ~ 14		15 ~ 25		26 ~ 58		59 ~ 65	
水温/°C	10 ~ 12		12 ~ 14		14 ~ 17		17 ~ 18	
投加碳源/(mg COD·L ⁻¹)	不投加		不投加		80		不投加	
HRT/h	10		10		10		8	
SRT/d	30		30		30		20	
$\rho(\text{DO}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2 ~ 5		2 ~ 5		2 ~ 5		2 ~ 5	
污泥回流比	200		200		200		200	

为进一步研究不同温度条件下各系统中氮磷的转化规律,取系统中已经过培养驯化的污泥置于 2 L 的半连续流序批式反应器(sequencing batch reactor,

SBR)中,控制污泥浓度为 4 000 ~ 5 000 mg/L。以初沉池出水为反应器进水(换水率为 50%),在不同的温度条件下(8, 15, 22 °C)运行,反应周期为 6 h,其中

缺氧/厌氧搅拌 3 h,好氧曝气搅拌 3 h。每 30 min 取水样进行分析测试。实验数据为 3 次重复实验的平均值。

1.3 水质分析测试方法

常规指标如 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TP、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 、MLSS、MLVSS 等的测定均参照《水和废水分析检测方法》(第 4 版) pH、DO 和水温分别采用 HACH HQ40 d 便携式 pH 计和溶解氧仪测定。

2 结果与讨论

2.1 连续流活性污泥系统运行效果

图 2 显示了连续流活性污泥系统的运行效果。由于系统在低温条件下 (10 ~ 12 °C) 启动,各系统对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的初始去除率都较低。随着系统的运行,COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率均有显著提高;在启动后的 50 d 运行时间里,两个系统 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率均维持在较高水平,其中 CIEAS 系统和 CAS 系统的 COD 平均去除率分别为 90.1%

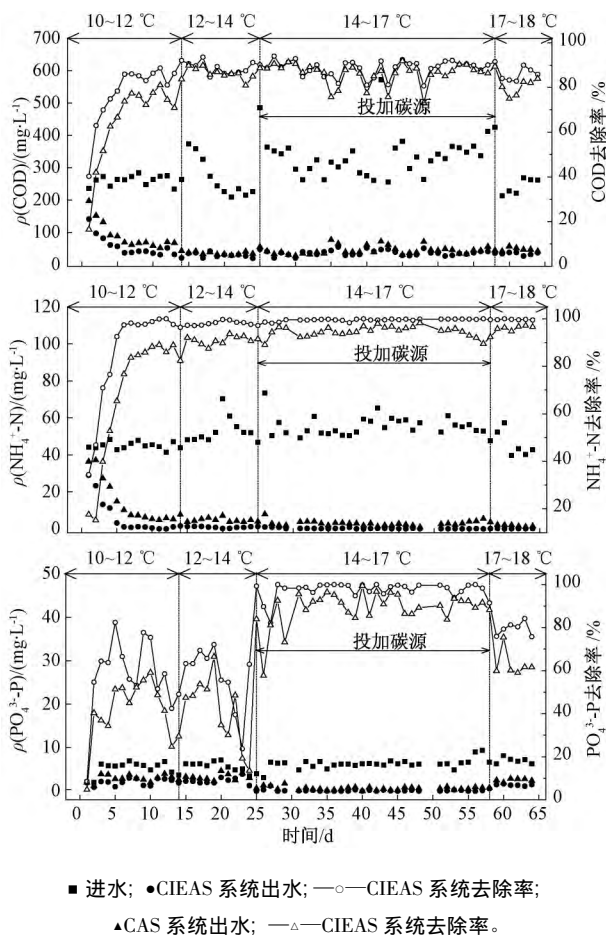


图 2 实验期间连续流活性污泥系统的运行效果系统

Fig. 2 COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ removal efficiencies of various systems during the test

和 87.3% 而 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率分别为 99.2% 和 94.0%。与 CAS 系统相比,CIEAS 系统 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率更高,且具有更短的启动时间和更好的稳定性。

值得注意的是,当温度 > 16 °C 时,CIEAS 系统的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率可达 99% 以上,仅略高于 CAS 系统 (95%) 此时两个系统的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率受温度的影响不大(图 3)。而当温度 < 16 °C 时,CIEAS 系统与 CAS 系统的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率均随着温度的降低而显著降低。此外,随着温度的降低,两个系统 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率在降低的同时,两者的差距也显著增加。当温度为 8 °C 时,CAS 系统的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均去除率仅为 31.4%,而 CIEAS 系统的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率仍然可以维持在 72.0% 左右,相当于 CAS 系统的 2.3 倍。因此,与 CAS 相比,CIEAS 的优势在于强化了活性污泥的低温硝化能力。

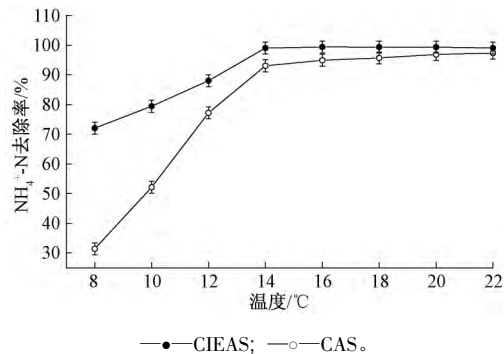


图 3 温度对 CIEAS 系统和 CAS 系统 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal rate in CIEAS system and CAS system

在启动阶段,CIEAS 系统和 CAS 系统对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率均有较大幅度的波动(图 2c),其波动范围分别在 40% ~ 80% 和 20% ~ 60%;当温度进一步提高至 12 ~ 14 °C 时,由于碳源不足,两个系统的 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除效果均逐渐恶化,第 22 天 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率均下降至 25% 以下;因此自第 25 天开始,在提高温度 (14 ~ 17 °C) 的同时,在系统进水中投加乙酸钠作为补充碳源 (80 mg/L,以 COD 计,下同), $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率有了显著提高并逐渐维持稳定,其平均去除率分别为 97.5% 和 89.0%,而 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率在该阶段无明显变化。虽然系统温度略有提高 (17 ~ 18 °C),在停止投加碳源后,CIEAS 系统和 CAS 系统 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率下降并分别稳定在 76.0% 和 60.0% 左右。

2.2 不同温度条件下活性污泥系统中的氮、磷转化规律

为了研究不同温度条件下 CIEAS 系统和 CAS 系

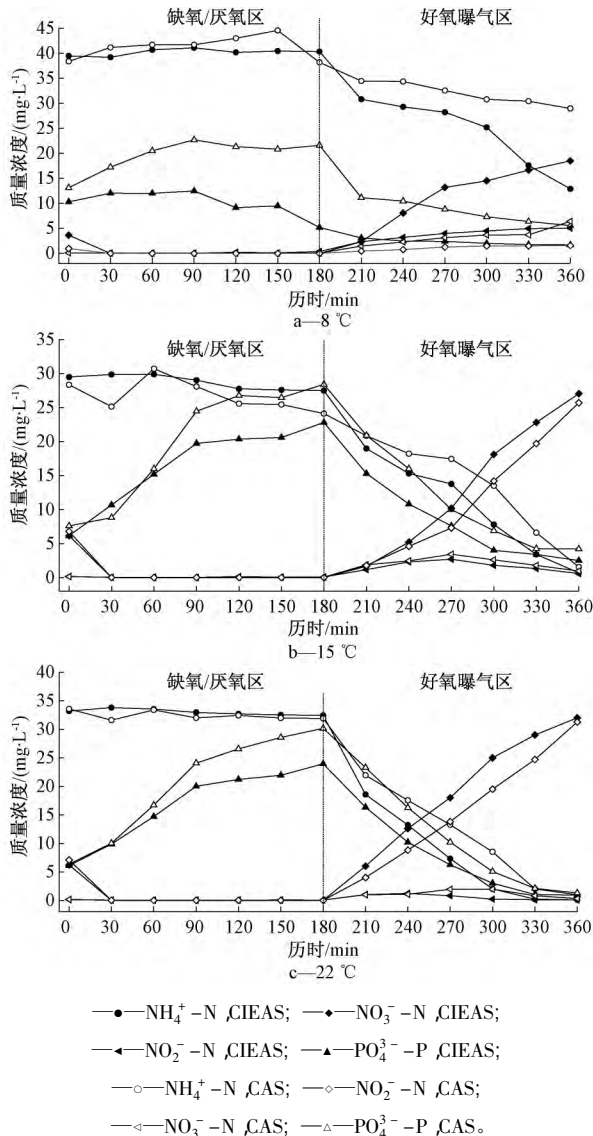


图4 不同温度下CIEAS和CAS系统中氮磷转化规律

Fig. 4 Nitrogen and phosphorus transformation rule at 8 °C, 15 °C and 22 °C in CIEAS and CAS system

统中的氮、磷转化规律,在半连续流反应器中分别考察了8、15、22 °C时各反应体系中的氮磷浓度变化,如图4所示。在缺氧/厌氧阶段,各系统中主要发生释磷过程,释磷量随着温度的升高而显著增加,且在相同温度时CAS系统的释磷量均高于CIEAS系统。当温度为8 °C时(图4a),CIEAS系统仅有少量 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放(1.2 mg/L),而CAS系统的释磷量达到了13.1 mg/L;当温度为15 °C时(图4b),CIEAS系统和CAS系统释磷量分别提高至16.6、28.4 mg/L。好氧曝气区的好氧吸磷也表现出相同的规律,即随着温度的升高,吸磷量也随之增加;在相同温度条件下,CAS系统的吸磷量高于CIEAS系统。虽然与CIEAS系统相比,CAS系统的吸磷量较高,但由于其在缺氧/厌氧

阶段释放的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 也更多,使得CAS系统好氧出水的磷酸盐浓度略高于CIEAS系统,这与在连续流系统中观察到的结果一致(图2c)。除此之外,在好氧曝气阶段,CIEAS系统硝化速率明显高于CAS系统,当温度为8 °C时,CIEAS系统的比硝化速率为1.8 mg/(g·h)(以单位质量MLVSS单位时间消耗的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量计,下同)是CAS系统的1.6倍。随着温度的提高,硝化速率越快, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效率也越高^[4,8,10]。当温度至22 °C时,CIEAS系统的比硝化速率提高至3.8 mg/(g·h),为CAS系统的1.2倍。CIEAS系统在低温条件下对脱氮除磷能力的促进主要是由于铁离子介入微生物生化反应与能量代谢过程,参与了电子传递与酶促反应激活,从而提高了生物脱氮除磷效率^[1,5-7]。CIEAS在低温强化脱氮除磷方面表现出的优势,可以有效解决活性污泥在低温条件下脱氮除磷效率低的难题^[9,11]。

3 结论

本研究对比了不同温度条件下复合铁酶促活性污泥系统和传统活性污泥系统的脱氮除磷效果,得出以下结论:

1) 复合铁酶促活性污泥系统可以强化低温条件下氨氮和磷酸盐的去除效果。当温度在16 °C以上时,复合铁酶促活性污泥系统对COD、氨氮和磷酸盐去除率仅略高于传统活性污泥系统。随着温度的降低,两系统对氨氮去除率的差距愈加显著。当温度在8 °C时,复合铁酶促活性污泥系统的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率仍然可维持在72.0%左右,是传统活性污泥系统的2.3倍。

2) 投加碳源是提高 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率的有效手段,但停止投加碳源后,稳定性更好的复合铁酶促活性污泥系统磷酸盐去除率下降了17%,而传统活性污泥系统却下降了32%。

3) 由于铁离子激活了活性污泥的电子传递与酶促反应,从而使复合铁酶促活性污泥系统表现出较好的脱氮除磷效果,将有望突破冬季低温条件下活性污泥系统脱氮除磷效率低的瓶颈。

参考文献

- [1] 袁磊,毕学军. 铁盐对活性污泥微生物DHA与ETS活性的影响研究[J]. 环境工程, 2010, 28(6): 97-107.
- [2] 任雪峰,毕学军,程丽华,等. 复合铁酶促活性污泥强化生物脱氮除磷研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 24-28.
- [3] 毕学军,赵方超,邢尚生,等. 复合铁酶促活性污泥抗低温硝化能力的研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(19): 18-21.

(下转第52页)

出水平均值 $\rho(\text{COD})$ 为 35 mg/L, $\rho(\text{NH}_3-\text{N})$ 为 3.7 mg/L, $\rho(\text{SS})$ 为 5.1 mg/L, $\rho(\text{TP})$ 为 0.3 mg/L, 均达到 DB 13/2171—2015《农村生活污水排放标准》一级 A 标准,且设备运行稳定可靠。

3 结论

1) 在水解酸化阶段驯化初期(1~10 d),系统 COD 去除率较低,从第 15 天开始去除率维持稳定在 30% 左右。污泥驯化 12 d 后,镜检发现微生物活跃,菌胶团长势较好,细菌驯化成功后,水解酸化 COD 去除率在 32% 左右。

2) 接触氧化系统运行初期,COD 去除率较高, NH_3-N 去除率较低,这是亚硝化菌和硝化细菌的世代时间较长,生长较为缓慢导致。当系统运行至 20 d,氨氮的去除率可维持在 70%~80%,说明亚硝化菌和亚硝化细菌已完成初期的生长和繁殖,反应器启动完成。

3) MBR 膜采用中空纤维膜,以恒压方式运行时,膜过滤时间为 100 min,反冲洗时间为 4 min。

4) 采用水解酸化-接触氧化-MBR 一体化装置处理农村生活污水,系统运行 90 d,出水 COD、 NH_3-N 、SS、TP 均达到 DB 13/2171—2015 一级 A 标准和 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 排放标准,且设备运行稳定可靠。

参考文献

- [1] 诸刚,蒋晓,杨学坤.北京市农村污水处理反应器研究进展分析[J].中国农机化学报,2016,37(7):276-279.
- [2] 李树,魏建明.一体化膜生物处理装置在农村的开发与推广应用[J].农业工程,2011,1(4):52-56.
- [3] 吴迪,左剑恶.复合生物陶粒工艺在农村污水处理工程中的应用[J].水处理技术,2010,36(10):128-131.
- [4] 赵志刚,蔡亮,杨建州,等.曝气生物滤池处理农村污水的中试研究[J].环境工程学报,2009,3(12):2181-2184.
- [5] 孙宗健,滕彦国,王金生.人工土壤渗滤-湿地系统农村污水分散式处理[J].水处理技术,2007,33(11):82-84.
- [6] 柳君侠,李明月.浅谈人工湿地在我国农村污水处理中的研究及应用现状[J].能源与环境,2010(2):64-65.
- [7] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [8] 黄焕娣.水解酸化-微生物电辅助系统处理抗生素废水的效能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [9] 付丽霞,李瑞杰,李洪瑞,等.复合生物接触氧化工艺处理农村生活污水[J].内江科技,2017,38(1):65.
- [10] 吴迪,左剑恶.复合生物陶粒工艺在农村污水处理工程中的应用[J].水处理技术,2010,36(10):128-131.
- [11] Cho J, Song K G, Ahn K H. The activated sludge and microbial substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor [J]. Desalination, 2005, 183: 425-429.

第一作者(通信作者):付丽霞(1986-),女,硕士,工程师,主要研究方向为水污染控制工程.985354817@qq.com

(上接第48页)

- [4] 冯雷雨,孙力平.生物铁法处理维生素 B1 生产废水[J].中国给水排水,2005,21(12):69-72.
- [5] 刘长青,张鹏,毕学军,等.复合铁酶促活性和普通活性污泥系统低温启动对比研究[J].水处理技术,2011,37(7):78-82.
- [6] 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):122-125.
- [7] 王亚娥,翟思媛,耿牧歌,等.pH及磷浓度对活性污泥铁还原协同除磷的影响[J].环境工程学报,2015,9(8):4002-4008.
- [8] Saxe J P, Lubenow B L, Chiu P C, et al. Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: II. Effects of physical-chemical parameters[J]. Water Environment Research, 2006, 78(1): 26-30.
- [9] Wu H, Ikeda-Ohno A, Wang Y, et al. Iron and phosphorus

speciation in Fe-conditioned membrane bioreactor activated sludge [J]. Water Research, 2015, 76: 213-226.

- [10] Smith J A, Carliell-Marquet C M. The digestibility of iron-dosed activated sludge [J]. Bioresource technology, 2008, 99(18): 8585-8592.
- [11] Oikonomidis I, Burrows L J, Carliell-Marquet C M. Mode of action of ferric and ferrous iron salts in activated sludge [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(8): 1067-1076.

第一作者:尹志轩(1988-),女,博士,讲师,主要研究方向为污水处理与资源化.zhixuanyin@outlook.com

通信作者:毕学军(1969-),男,博士,教授,主要研究方向为水污染控制技术.bxjqut@163.com