

一种同步化学脱氮除磷的碱性活性污泥法废水处理工艺

蔡秀萍^{1,2}, 王芳³, 吴启堂¹

(1. 华南农业大学环境科学与工程系, 广东 广州 510642; 2. 江苏食品职业技术学院, 江苏 淮安 223003; 3. 深圳市龙岗区水务集团布吉公司, 广东 深圳 518112)

摘要:本研究旨在利用在碱性条件下驯化培养起来的耐碱活性污泥处理化粪池污水等高氮高磷废水,在曝气反应池一步同时实现对废水氮、磷的化学去除和 COD 的生物去除。试验设普通活性污泥法和碱性活性污泥法 2 种工艺同时运行,碱性活性污泥法用饱和石灰水调节废水 pH 值在 9.0 左右,在曝气池曝气混合,二沉池沉淀出水,定期取样测定出水 COD_{Cr}、氮、磷的浓度。对比试验结果表明,碱性活性污泥法对废水 COD_{Cr}、氮、磷的处理效果均优于普通活性污泥法。污泥的组成和性质产生有利于污水处理和剩余污泥农业利用的变化,因投加石灰而增加的成本较小。

关键词:污水处理;碱性活性污泥法;脱氮除磷

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-2002-06

An Alkaline Activated Sludge Process with Simultaneous Chemical Removal of Nitrogen and Phosphorus from Wastewater

CAI Xiu-ping^{1,2}, WANG Fang³, WU Qi-tang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Jiangsu Food Science College, Huai'an 223003, China; 3. Water Group of Longgang District of Shenzhen City, Buji Branch, Shenzhen 518112, China)

Abstract: This research aims to use an alkaline activated sludge cultivated under alkaline condition to treat high-N and high-P wastewater to achieve the chemical removal of N and P and the biological removal of COD simultaneously in aeration tank. This alkaline activated sludge process(AASP) was run in comparison with the normal activated sludge process (NASP) with the septic effluent wastewater, which contained 66~193 mg·L⁻¹ COD_{Cr} and 46~176 mg·L⁻¹ total-N. In the experiment, the saturated lime-water was added to the aeration tank for AASP to adjust pH of the wastewater to about 9.0 and mixed with aeration. The effluent from the secondary clarifier was sampled regularly 2 times a week and analyzed for COD_{Cr}, N and P. The results showed that AASP removed COD_{Cr}, total P, NH₄⁺-N and total N from the wastewater more efficiently than NASP, and reached 44.95%, 53.22%, 62.47% and 30.82% respectively. The composition and characteristics of the activated sludge were also changed. The oxygen consumption rate and Ca, P, Ca-P contents of the activated sludge significantly increased for AASP. These changes are suitable for the performance of the wastewater treatment and for the agricultural reuse of the surplus activated sludge. Furthermore, the added cost by lime addition of this process was relatively low, only 93 g CaO·m⁻³ wastewater.

Keywords: wastewater treatment; alkaline activated sludge process(AASP); nitrogen and phosphorus removal

近年来废水中氮、磷去除显得越来越重要,因为氮磷的过量排放导致水体富营养化、藻类繁殖、水质恶化^[1]。除了生物脱氮除磷,化学法也得到研究和运用^[2-4]。石灰法除磷的 pH 值通常控制在 10 以上,由于过高的 pH 会抑制和破坏微生物的增殖和活性,且经

过石灰法前置沉淀除磷,原废水 pH 往往偏高,虽然生物处理过程中产生的二氧化碳以及硝化作用对碱度的消耗都能使 pH 有所降低,但经过石灰法除磷的初沉废水在进入生物处理系统之前仍需采取 pH 调节措施,而经过石灰法后置沉淀除磷的废水也必须调节 pH 才能满足排放要求^[2]。而且石灰法后置沉淀除磷对脱氮的帮助较小。本研究试图培养出耐碱的活性污泥,将石灰直接加入曝气反应池,用碱性活性污泥法(Alkaline Activated Sludge Process, AASP)加化学法

在曝气反应池一步同时实现对废水 COD 和氮、磷的去除。

1 材料与方法

1.1 废水来源及水质

本研究废水来自华南农业大学办公楼化粪池,因为双休日和寒暑假的影响,水质波动幅度较大,N、P 浓度高,水质情况如表 1 所示。

1.2 碱性活性污泥的驯化

碱性活性污泥用 SBR 法培养,反应池有效容积为 0.567 m³,设 5 个池,接种源分别为:无接种;城市污水处理厂污泥;猪场废水处理厂污泥;造纸废水处理厂污泥;碱性土壤。SBR 每天为一个周期,中间停止曝气 2 次(每次 2 h),但不排水,最后沉淀、排水和闲置共 2 h。进水时通过投加石灰并不断曝气搅拌将 pH 值调至 9.0 左右,溶解氧在 2.0 mg·L⁻¹ 以上。系统运行一个月后,基本达到稳定,活性污泥 SV 值达到 10% 左右,MLSS 达到 2 000 mg·L⁻¹ 左右,并发现无接种(即自然驯化)的碱性活性污泥对废水的处理效果最好,故后续试验采用该种碱性活性污泥。

1.3 试验设计及主要构筑物

将化粪池废水经抽水泵提升至高位水箱,再通过废水自身的重力作用流入曝气池中。设计流量为 1 L·min⁻¹,曝气系统是 2 台 GF-120 型号的曝气机,保证溶解氧在 2.0 mg·L⁻¹ 以上。主要构筑物包括混凝土结构的曝气池和二沉池,另有石灰水桶,工艺流程如图 1 所示。曝气池有效容积为 0.567 m³,水力停留时间(HRT)为 8.0 h。曝气池中的水由软管流到二沉池底部,以利于悬浮物的沉淀。二沉池底部剖面为三角形,有效容积为 0.324 m³,HRT 为 4.5 h。石灰水桶装饱和石灰(CaO)水,用可调流量的软管输入到曝气池以调解 pH 值,使活性污泥始终处于碱性状态。每天上午 9:00 左右开动污泥泵进行污泥回流,正常运行后回流 1/2 的二沉池污泥到曝气池,其余 1/2 为剩余污泥。

1.4 测定分析方法

试验于 2005 年 9 月—12 月进行,每个星期选择 2 d 取样(共 12 周),且上、下午各取样一次,进水和出

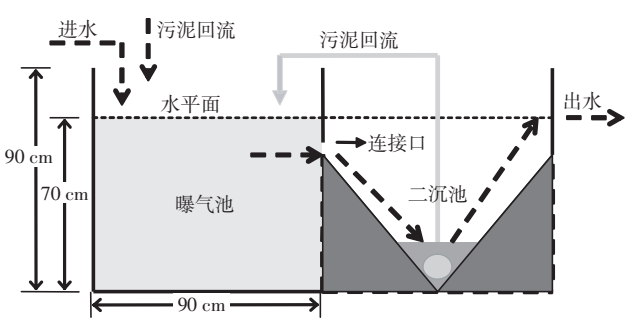


图 1 碱性活性污泥法工艺流程剖面图

Figure 1 Experimental diagram of alkaline activated sludge process

水各取 3 个样供测定。

测定方法主要参照《水和废水监测分析方法》^[5],其中 TP: 钼锑抗分光光度法;TN: 过磷酸钾氧化-紫外分光光度法;NH₄⁺-N: 纳氏试剂分光光度法;NO₃⁻-N: 紫外分光光度法;COD_{Cr}: 重铬酸钾法;SS: 103~105 ℃烘干的总不可过滤残渣;MLSS: 103~105 ℃烘干的总不可过滤残渣;MLVSS: 600 ℃灼烧法;SV30: 标准法;pH 值: 电极法。剩余污泥的有机质、总氮、总磷、Ca 和 Ca-P 的测定采用《土壤与农业化学分析方法》^[6]。

2 结果与分析

2.1 SS 的去除效果

采用活性污泥法处理废水,二沉池的沉淀有利于 SS 的去除,但若管理欠佳,二沉池中的污泥膨胀、上浮,会对 SS 的去除产生较大影响,因此及时回流污泥及排放剩余污泥有利于降低出水 SS 浓度。化粪池废水悬浮物较多,SS 较高,同时变化也较大,浓度范围为 35.42~246.23 mg·L⁻¹。但普通活性污泥工艺(NASP, Normal Activated Sludge Process)和 AASP 两种工艺对 SS 的去除效果都比较显著,最低值分别为 2.66、5.42 mg·L⁻¹,平均值分别为 21.78、23.26 mg·L⁻¹,平均去除率分别为 83.52%、81.49%,两者处理效果差别不明显,具体如图 2 所示。

2.2 有机物的去除

NASP 和 AASP 两种工艺对 COD_{Cr} 的去除效果如

表 1 废水水质
Table 1 The quality of wastewater

指标	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	pH
最低水平	65.70±8.76	47.80±0.47	46.06±1.64	2.83±0.17	2.18±0.52	35.42±3.17	7.33±0.01
最高水平	192.73±2.88	148.76±0.16	175.98±1.31	11.84±0.16	19.39±0.08	246.23±14.38	8.08±0.02

注:表内数据为 3 次重复平均值。
Note: Values in the table are means of three replicates.

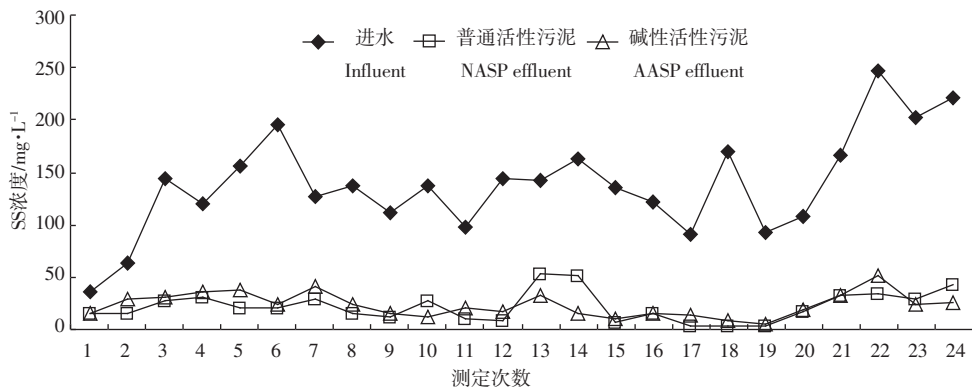


图2 碱性活性污泥法和普通活性污泥法对废水SS去除效果的比较(每周测定2次)

Figure 2 Comparison between alkaline activated sludge process (AASP) and normal activated sludge process (NASP) in SS removal (sampling 2 times per week)

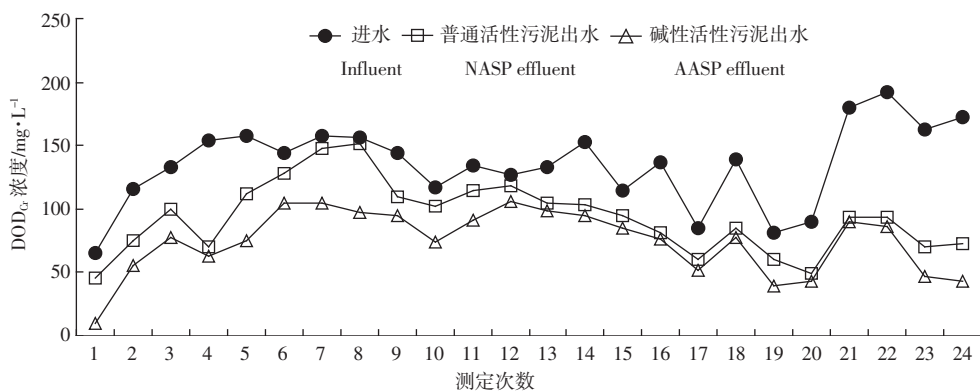


图3 碱性活性污泥法和普通活性污泥法对废水 COD_{Cr} 去除效果的比较(每周测定2次)

Figure 3 Comparison between AASP and NASP in COD_{Cr} removal (sampling 2 times per week)

图3所示,进水平均 COD_{Cr} 浓度为 $135.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。NASP和AASP二沉池出水 COD_{Cr} 平均去除率分别为29.88%、44.95%,相应的出水 COD_{Cr} 平均浓度分别为93.44、74.47 $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。运行期间尽管进水 COD_{Cr} 浓度波动较大,最低进水 COD_{Cr} 只有 $65.70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而最高达到 $192.73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但两种活性污泥工艺出水的 COD_{Cr} 浓度较为稳定,从结果可知,AASP对有机物的降解能力以及适应水质变化的能力优于NASP,达到城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918—2002)的二级标准。 COD_{Cr} 去除率不高的原因可能在于废水 $COD_{Cr}:TN$ 太低,只有1:1左右,而一般生活污水为5~8:1^[7],这不利于微生物的生长。而且,污泥回流为每天集中一次性完成,不像正常的城市污水处理厂连续回流,这种回流方式可造成污泥浓度波动大,回流初期污泥浓度大而养料不足,也可能影响处理效果。

2.3 除磷效果

相对于NASP,AASP对TP的去除效果比较显著(图4),进水总磷浓度在 $2.83\sim11.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平

均有53.22%的总磷被去除,最低出水总磷浓度可达 $0.66\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水总磷浓度为 $2.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,绝大部分取样时间达到城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918—2002)的二级标准。因此,相对于单纯的生物除磷方法,生物除磷和化学除磷相结合可以得到更好的去除效果。Mountin等研究^[8]表明,除磷效率取决于磷酸钙的溶解度,利用pH和磷酸钙浓度之间的关系可优化除磷效率。

2.4 脱氮效果

各工艺进出水氨氮浓度变化如图5所示。进水氨氮浓度在 $47.80\sim148.76\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化,平均进水氨氮浓度为 $109.38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。NASP、AASP对氨氮的平均去除率分别为46.28%、62.47%,最终平均出水氨氮浓度分别为 58.05 、 $39.79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在试验过程中,当进水氨氮负荷变化时,两种工艺的出水氨氮浓度也跟着变化,但整体上,NASP工艺对氨氮的去除效果优于NASP。

系统运行期间进水总氮浓度上下波动较大,在 $46.06\sim175.98\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,见图6,平均进水总氮浓度

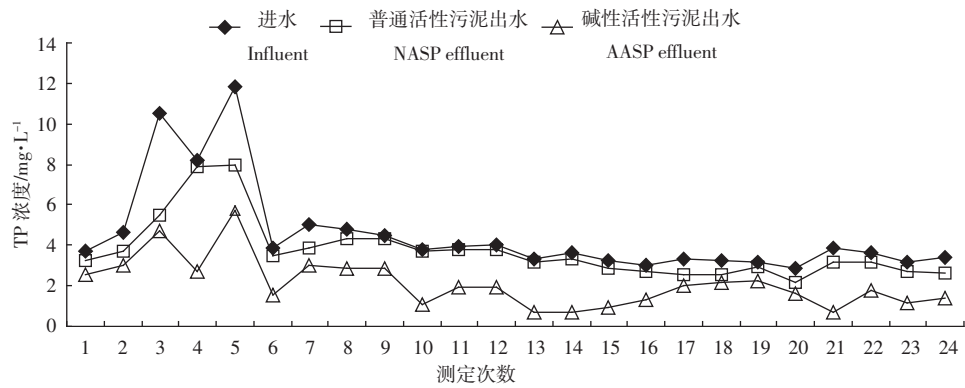


图 4 碱性活性污泥法和普通活性污泥法对废水 T-P 去除效果比较(每周测定 2 次)
Figure 4 Comparison between AASP and NASP in T-P removal(sampling 2 times per week)

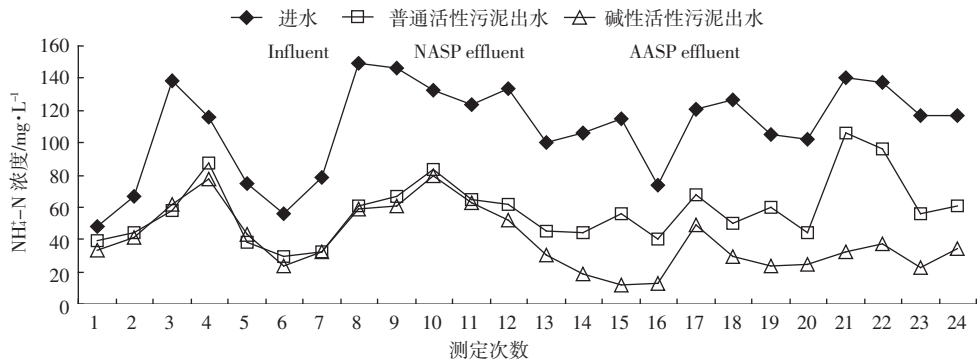


图 5 碱性活性污泥法和普通活性污泥法对废水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果比较(每周测定 2 次)
Figure 5 Comparison between AASP and NASP in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal(sampling 2 times per week)

为 $119.93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。NASP 和 AASP 对总氮的平均去除率分别为 19.94%、30.82%，平均出水总氮浓度分别为 94.47 、 $81.87\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

总氮的去除与出水氨氮、硝氮及亚硝氮的变化密切相关，化粪池废水在 NASP 和 AASP 中均发生了明显的硝化作用，出水硝氮浓度明显升高，如图 7 所示。AASP 出水硝氮浓度高于 NASP 出水浓度，说明在 AASP 中硝化作用更强。

目前，不少学者研究应用 SBR 法实现高氮高磷废水的生物法同步脱氮除磷^[9,10]，以及 AAO 工艺^[11]，但是这些方法工艺较复杂，对反应条件、控制系统的要求较高。本研究采用的碱性活性污泥法，实现化学-生物法同步脱氮除磷，为猪场废水等高氮高磷废水的处理提供了另外一种选择。

2.5 活性污泥性质分析结果

对两种工艺曝气池中的活性污泥性质进行分析，结果如表 2 所示。碱性活性污泥的 MLSS 比普通活性污泥高，但是 MLVSS 和普通活性污泥相差不多，这是因为 AASP 中添加了石灰，它作为一种絮凝剂，会使

曝气池中的污泥量明显增加。SVI<50，说明两种工艺的活性污泥沉降性能都比较好。碱性活性污泥的耗氧速率达 $13\text{ mgO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ MLSS}\cdot\text{h}^{-1}$ ，比普通活性污泥的耗氧速率大。两种工艺的平均溶解氧均达到 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上，适合活性污泥法的运行。碱性活性污泥水中的平均 DO $3.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，比普通活性污泥的平均溶解氧 $5.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 小，也表明碱性活性污泥工艺氧消耗量更大。

表 2 不同工艺活性污泥性质
Table 2 Characteristics of activated sludge from two different processes

指标	普通活性污泥法 NASP	碱性活性污泥法 AASP
MLSS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$1\ 585\pm27.23$	$2\ 368\pm45.08$
MLVSS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	891.3 ± 23.44	897.3 ± 34.95
VS/TS/%	0.56 ± 0.01	0.38 ± 0.01
SV/%	5.00 ± 0.00	8.00 ± 0.00
SVI/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	31.54 ± 0.01	33.78 ± 0.01
耗氧速率/ $\text{mgO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ MLSS}\cdot\text{h}^{-1}$	8.79 ± 0.03	13.15 ± 0.05
DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5.42 ± 0.02	3.19 ± 0.01

注：表内数据为 3 次重复平均值±标准差。
Note: The values in the table are means ± standard deviation for 3 replicates.

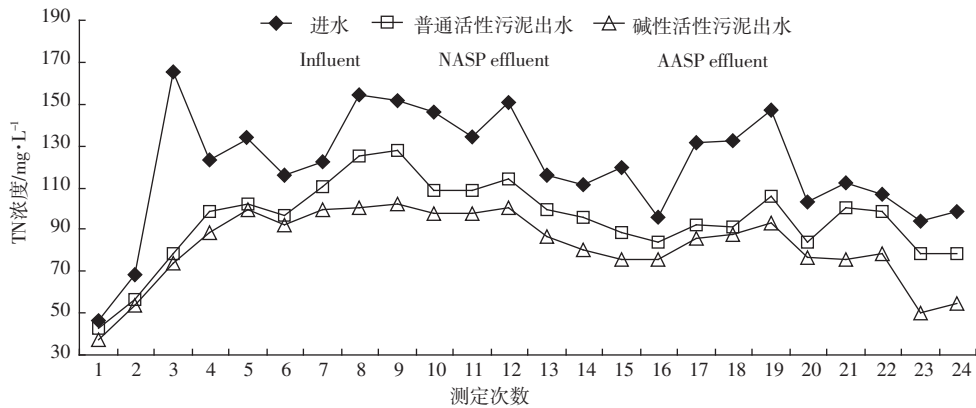


图 6 碱性活性污泥法和普通活性污泥法对废水 T-N 去除效果比较(每周测定 2 次)
Figure 6 Comparison between AASP and NASP in T-N removal(sampling 2 times per week)

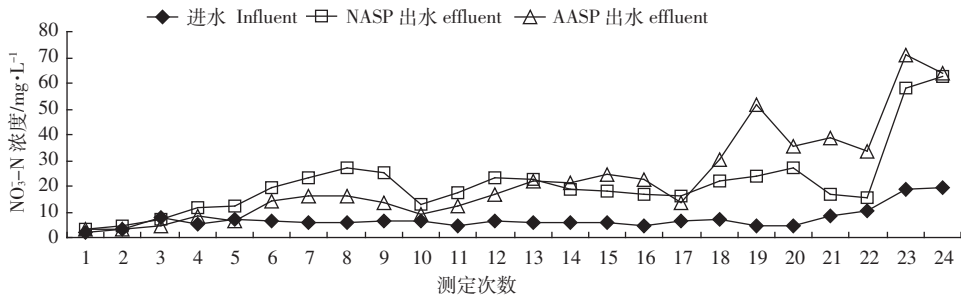


图 7 碱性活性污泥法(AASP)和普通活性污泥法(NASP)对废水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的影响(每周测定 2 次)
Figure 7 Effect of AASP and NASP on the concentrations of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the wastewater (sampling 2 times per week)

由于在试验过程中,AASP 中投加了石灰,使得处理环境一直处在碱性条件下,活性污泥的性质发生变化,同时剩余活性污泥(底泥)成分也会产生差异,见表 3。

普通剩余污泥一般都是呈弱酸性至中性,而碱性剩余污泥 pH 值偏弱碱性。普通底泥的有机质和 N 的含量比碱性底泥高,可能是由于 Ca 的加入所起的稀释作用引起的。碱性底泥的总磷含量也显著升高,其中大部分磷以 Ca-P 的形式存在,Ca-P 含量远高于普通底泥,而可溶性磷和普通活性污泥相差不大。Ca 的含量两种底泥相差甚远,碱性底泥是普通底泥的约 15 倍,钙含量的增加也是碱性剩余活性污泥增加的主要原因。根据生物除磷机理和化学除磷机理^[4,7]可知污泥中的钙主要应以 3 种形式存在:磷酸钙、碳酸钙以及被微生物吸附的 Ca。目前,不少污水处理厂采用 Fe、Al 盐化学除磷,其产生的剩余污泥因过多的 Fe、Al 对植物有害,不利于农业利用,该法产生的 Ca 质高 P 剩余污泥则有利于农业利用。

2.6 AASP 中石灰用量

试验起始阶段多次将 1 L 废水的 pH 值调至 9.0

表 3 剩余污泥组成成分比较表

Table 3 Comparison between NASP and AASP in surplus activated sludge composition

指标	普通污泥法 NASP	碱性污泥法 AASP
pH	6.34±0.01	7.60±0.01
有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	653.8±11.5	429.0±17.7
TN/g·kg ⁻¹	67.7±5.2	43.2±4.7
TP/g·kg ⁻¹	15.7±0.3	25.6±0.0
可溶性 Soluble P/g·kg ⁻¹	5.6±0.1	5.3±0.0
Ca/g·kg ⁻¹	20.6±2.7	302.5±21.4
Ca-P/g·kg ⁻¹	7.8±0.4	19.9±0.0

注:表内数据为 3 次重复平均值±标准差。
Note: The values in the table are mean ± standard deviation for 3 replicates.

左右,所需要的饱和石灰水的量见表 4 所示。氢氧化钙的溶解度在 20 ℃时为 0.166 g·100 mL⁻¹ 水,因此可计算得石灰(CaO)用量,如表 4。实验中每天处理水量约为 1 700 L,每天所需的 CaO 用量约为 158 g,相当于 93 g·m⁻³。可见 AASP 与传统活性污泥法相比,因投加石灰而增加的成本小。然而石灰的加入增加了剩余污泥,相应增加污泥处理费用,且剩余污泥增磷量低于减氮量,养分总量有所降低,污泥农用肥效也可能

会降低。但是,与常规的生物法+化学法二步处理工艺相比节省了所需的后置(或前置)反应池和 pH 调节。综合来看,AASP 可望在成本增加不大的情况下,提高脱氮除磷效果。

表 4 调节每 1 L 废水所需的饱和石灰水量
Table 4 The quantity of CaO needed to adjust
pH for 1 L wastewater

原 pH	终 pH	饱和石灰水用量/mL	CaO用量/mg
7.98±0.03	9.02±0.02	77.00±2.65	96.71
7.90±0.01	9.01±0.00	73.33±2.89	92.10
7.78±0.00	9.05±0.04	78.67±3.21	98.81
7.78±0.01	9.04±0.05	67.67±2.52	85.00

注:表内数据为 3 次重复平均值±标准差。
Note:The values in the table are mean ± standard deviation for 3 replicates.

3 结论

以普通活性污泥工艺为对照,通过碱性活性污泥工艺处理化粪池废水的试验获得以下初步结论:

(1)碱性活性污泥工艺对废水 COD_{Cr} 的平均去除率达 44.95%,总磷平均去除率为 53.22%,氨氮平均去除率为 62.47%,总氮平均去除率为 30.82%,在本试验条件下处理效果明显优于对照的普通活性污泥工艺。

(2)与普通活性污泥相比,碱性活性污泥的组成和性质发生了明显的变化,Ca、Ca-P 和总 P 的含量以及耗氧速率明显较高。

(3)碱性活性污泥工艺处理废水的成本相对于普通活性污泥工艺增加较小,1 m³ 废水所耗 CaO 量约为 93 g。

参考文献:

[1] 顾国维,何义亮.膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
Gu G W, He Y L. Membrane bioreactor: research and application in the

wastewater treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
[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.
ZHENG X C, LI Y X. Technologies of nitrogen and phosphorus removal from wastewater[M]. Beijing: China Construction Industry Press, 1998.
[3] 田淑媛,杨睿,顾平,等.生物除磷工艺技术发展[J].城市环境与城市生态,2000,13(4):45-47.
TIANG S H, YANG R, GU P et al. Advancement in technologies of the biological Phosphorus removal [J]. *City Environment and Ecology*, 2000, 13(4):45-47.
[4] Eugenee E R, Welch B. Aluminum dose required to inactive phosphate in lake sediments[J]. *Wat Res*, 1998, 32(10):2969-2976.
[5] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第三版)[M].北京:中国环境科学出版社,1998.
Environmental Protection Administrative of China Editorial Council. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 3rd edition, 1998.
[6] 鲁如坤.土壤与农业化学分析方法[M].北京:农业科技出版社,2000.
Lu R K. Analysis of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: Agricultural Technology Press, 2000.
[7] 王宝贞.水污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1990. 214-216.
WANG B Z. Engineering in water pollution control[M]. Beijing: High Education Press, 1990. 214-216.
[8] Moutin T, Gal J Y. Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: theoretical and experimental results [J]. *Wat Res*, 1992, 26(11):1445-1450.
[9] Merzouki M, Bernet N, Delgenes J P, et al. Biological denitrifying phosphorus removal in SBR: effect of added nitrate and concentration and sludge retention time[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, 43(3):191-194.
[10] 何连生,朱迎波,席北斗,等.集约化猪场废水 SBR 法脱氮除磷的研究[J].中国环境科学,2004,24(2):224-228.
HE L S, ZHU Y B, XI B D, et al. Studies on the nitrogen and phosphorus removal in centralized swine wastewater using SBR technique[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(2):224-228.
[11] 陈洪斌,唐贤春,何群彪,等.倒置 AAO 工艺聚磷微生物的吸磷行为[J].中国环境科学,2007,27(1):49-53.
CHEN H B, TANG X C, HE Q B, et al. Phosphorus uptaking behavior of phosphorus accumulating organisms in reversed AAO process [J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(1):49-53.