

论述与研究

化学强化除磷对污水厂 A^2/O 工艺生物除磷的影响

金虎¹, 田敏¹, 赵文钊², 裴浩², 彭党聪²

(1. 西安市污水处理有限责任公司, 陕西 西安 710086; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以西安市某污水处理厂的 A^2/O 工艺为研究对象, 考察化学强化除磷对 A^2/O 工艺生物除磷的影响。结果表明, 投加除磷剂后, 出水 TP 浓度可达到地表水Ⅳ类标准 ($TP \leq 0.3 \text{ mg/L}$), 但与传统 A^2/O 工艺相比, 污泥的释磷和吸磷活性以及聚磷菌占比均有所降低。化学除磷过程中生成的副产物对生物除磷有负面影响, 表现为污泥种群结构发生变化, 聚磷菌占比下降、聚糖菌占比上升。同时, 剩余污泥中的 Chem-P 组分占比上升, 占剩余污泥含磷量的 10.61%。

关键词: 化学除磷; 生物除磷; A^2/O 工艺; 聚磷菌; 磷组分; 荧光原位杂交

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)23-0001-05

Effect of Chemical Enhanced Phosphorus Removal on Biological Phosphorus Removal of A^2/O Process in Wastewater Treatment Plant

JIN Hu¹, TIAN Min¹, ZHAO Wen-zhao², PEI Hao², PENG Dang-cong²

(1. Xi'an Sewage Treatment Co. Ltd., Xi'an 710086, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The effect of chemical enhanced phosphorus removal on biological phosphorus removal of A^2/O process in a wastewater treatment plant in Xi'an was investigated. The effluent TP was less than 0.3 mg/L and could meet the level quasi IV criteria specified in the *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838-2002) after adding phosphorus removal agent, but the phosphorus release and phosphorus uptake activities of the sludge and the proportion of phosphorus accumulating organisms (PAOs) all decreased compared with the traditional A^2/O process. By-products formed during the process of chemical phosphorus removal had a negative influence on the biological phosphorus removal, which was characterized by the change of sludge community structure, the decrease of the proportion of PAOs and the increase of the proportion of glycogen accumulating organisms (GAOs). At the same time, the chemical phosphorus in the excess sludge increased, accounting for 10.61% of the total phosphorus in excess sludge.

Key words: chemical phosphorus removal; biological phosphorus removal; A^2/O process; phosphorus accumulating organisms (PAOs); phosphorus component; fluorescence in situ hybridization (FISH)

随着国家《水污染防治行动计划》(“水十条”)的颁布和实施,重点城市对污水处理厂排水开始实施地表水准Ⅳ类标准。虽然各地对准Ⅳ类标准中氮的限值差异较大,但对磷则基本达到共识,即总磷浓度执行《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅳ类水标准($TP \leq 0.3 \text{ mg/L}$)。新标准的实施使得现有城市污水处理厂必须进行技术改造。根据国内外目前的污水处理技术发展水平,普遍认为当要求TP浓度降至 0.5 mg/L 以下时,化学强化除磷成为唯一的选择。如何将化学除磷与生物除磷相结合,即通过化学除磷强化生物除磷,在充分发挥生物除磷的前提下获得高质量的出水,成为重点城市污水处理厂普遍面临的问题。为此,笔者首先论述了化学强化除磷的策略,在此基础上,探讨化学强化生物除磷的效果以及化学除磷对生物除磷的影响,以期为城市污水深度除磷提供理论和技术支持。

1 材料与方法

1.1 污水处理厂简介

西安市某污水处理厂的设计规模为 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,处理工艺为典型的 A^2/O 脱氮除磷工艺。污水经预处理后进入 A^2/O 生物反应池进行脱氮和除磷,然后进入二沉池进行泥水分离,最后经滤布滤池过滤去除剩余悬浮物,经消毒后排放。 A^2/O 工艺的厌氧池、缺氧池和好氧池的水力停留时间(HRT)分别为2、5.5和8.8 h,总HRT为16.3 h,设计污泥龄为16 d。污水处理厂投入运营后,各项出水水质指标均满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。按照“西安市剿劣水三年行动方案”,到2020年,全市所有污水处理厂出水水质全部要求达到地表水准Ⅳ类标准。该污水处理厂自2018年7月起开始试行新标准。现有的出水水质与新标准对比后发现,主要超标指标为总磷。鉴于此,选择在 A^2/O 反应池出水口投加除磷剂强化除磷,除磷剂(益维磷,主要成分为聚合氯化铝)的投加量为 $10 \sim 15 \text{ mg/L}$ 。

1.2 常规检测指标与方法

COD:重铬酸钾法; PO_4^{3-} -P:钼锑抗分光光度法;TP:过硫酸钾消解法; NH_4^+ -N:纳氏试剂分光光度法;TN:碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法;MLSS和MLVSS:重量法。

1.3 污泥中磷的组分分析

剩余污泥中的总磷由3部分构成,即:聚磷菌富

集的磷 Poly-P(以无机聚合物的形式存在)、化学沉淀形成的磷 Chem-P(以无机磷酸盐沉淀的形式存在)、微生物细胞中所含的磷 Cell-P(以有机磷的形式存在)。其中, Poly-P 的测定方法如下:取一定量的活性污泥,经淘洗离心后恢复浓度,在厌氧条件下投加过量的碳源以确保其完全释磷,测定此时混合液的磷浓度,即为 Poly-P。Chem-P 的测定方法如下:取一定量完全释磷后的污泥混合液淘洗离心,用纯水恢复浓度后用盐酸调解 pH 值为4,在磁力搅拌器上均匀搅拌2 h,使活性污泥中以磷酸盐沉淀或羟基络合物形式存在的这部分磷溶解释放至混合液中,测定此时混合液中的磷酸盐浓度,即为 Chem-P。Cell-P 的测定方法如下:取一定量测定 Chem-P 后的污泥混合液进行淘洗离心,加纯水恢复浓度后采用梯度稀释,加入5%的过硫酸钾混合均匀进行消解,测定其总磷浓度,不同稀释倍数分别取两个平行样计算平均值,取稀释量较为适中的样品的磷含量,即为 Cell-P。

1.4 污泥活性测定

污泥的吸磷和释磷活性采用间歇试验法测定,步骤参考文献[1]。加入碳源和氨氮,浓度分别为 150 mg/L (以COD计)和 15 mg/L 。设计试验总反应时间为10 h,其中厌氧时间为3.5 h、好氧时间为6.5 h,以保证活性污泥能够在厌氧阶段充分释磷、在好氧阶段充分吸磷。在不同的时间点进行取样,并测定对应的乙酸和磷酸盐浓度。试验结束后,取适量泥水混合物,测定污泥的悬浮固体(SS)和挥发性悬浮固体(VSS)浓度,并绘制磷酸盐和乙酸浓度随时间的变化曲线,从而计算出活性污泥的最大厌氧释磷速率、最大好氧吸磷速率、最大乙酸吸收速率和吸收单位乙酸的释磷量。

1.5 荧光原位杂交(FISH)分析

FISH分析采用Amann等人的方法[2]。杂交过程中使用的探针[生工生物工程(上海)股份有限公司]的16S rRNA序列及目标微生物见表1[2-3]。杂交完成后利用激光共聚焦显微镜来确定经荧光探针杂交的目标微生物数占同一显微镜视野中微生物总数的百分比。具体方法如下:杂交后的污泥样品通过激光共聚焦显微镜(100倍物镜)进行观察和采集图像,每个污泥样品随机采集50张图像,利用Image-Pro Plus软件处理采集的图像,以统计目标微生物与总微生物的数量。

表 1 荧光原位杂交试验中所用的探针
Tab.1 Probes used in FISH experiments

探针	标记菌属	探针序列(5' - 3')	FA/ %
EUB338	eubacteria	GCTGCCTCCCGTAGGACT	35
EUB338 - II	<i>Planctomycetales</i> 等	GCAGCCACCCGTAGGTGT	35
EUB338 - III	<i>Verrucomicrobiales</i> 等	GCTGCCACCCGTAGGTGT	35
PAO462	<i>Accumulibacter</i>	CCGTCATCTACWCAGGG TATTAAC	35
PAO651	<i>Accumulibacter</i>	CCCTCTGCCAAACTCCAG	35
PAO846	<i>Accumulibacter</i>	GTTAGCTACGGCACTAAA AGG	35
GB	<i>Competibacter</i>	CGATCCTCTAGCCCACT	35

2 结果与讨论

2.1 化学除磷对生物除磷的强化效果

未加除磷剂时,污水厂出水 COD、TP、PO₄³⁻-P、TN、NH₄⁺-N 平均浓度分别为(29 ± 6.2)、(0.42 ± 0.04)、(0.385 ± 0.055)、(9.40 ± 3.25)、(0.28 ± 0.16) mg/L,投加除磷剂后 3 个月以上指标的平均出水浓度分别为(27.3 ± 5.1)、(0.23 ± 0.076)、(0.18 ± 0.045)、(8.52 ± 1.28)、(0.29 ± 0.33) mg/L,投加除磷剂对以上指标的去除率分别为 5.9%、45.2%、53.2%、9.4%、-3.6%。由此可知,未投加除磷剂时,各出水指标均可稳定达到 GB 18918—2002 的一级 A 标准;而对比地表水准Ⅳ类标准可知,除总磷外,其余各项出水指标也已经达到或远优于地表水准Ⅳ类标准(其中 TN 限值为 10 mg/L),因此,选择化学强化除磷是合理的。

投加除磷剂后,出水 TP 浓度由(0.42 ± 0.04) mg/L 降至(0.23 ± 0.076) mg/L,达到了地表水准Ⅳ类标准中小于 0.3 mg/L 的要求。与加药前相比,加药后 PO₄³⁻-P 减少了约 0.2 mg/L,与 TP 的减少量相当,可见 TP 的降低主要是由于除磷剂与磷酸盐发生了反应(化学沉淀和吸附等),PO₄³⁻-P 的降低导致出水 TP 浓度的降低,这与目前的化学除磷机理一致。另外,投加除磷剂后,出水 COD、TN 浓度略有下降,这是因为除磷剂为复合型药剂,其混凝和吸附作用对出水中的有机物或有机氮有一定的去除作用,但总体效果并不十分明显。同时,出水氨氮浓度略有升高,这可能是测量误差,实际上现有的各类除磷剂对氨氮的作用甚微。

综上可知,投加化学除磷剂后达到了预期效果,在 A²/O 生物脱氮除磷工艺中进行化学强化除磷,各项出水指标可达到地表水准Ⅳ类标准。

2.2 释磷、吸磷活性对比

由于除磷剂投加在生物反应池出水口的混合液中,且投加量远大于按照磷化学沉淀所需的理论值^[4],过量的除磷剂会生成各种副产物^[5-6],如氢氧化物[Al(OH)₃]或水合羟基络合物(AlOOH)等,与活性污泥一同在二沉池中沉淀,然后随污泥回流进入生物反应池,以此往复循环,直至随剩余污泥排出系统。在厌氧池,由于聚磷菌(PAOs)的释磷效应,PO₄³⁻-P 浓度升高,回流污泥中的副产物可能会与 PO₄³⁻-P 反应,从而导致 PAOs 在好氧池中的增殖受限,最终影响生物除磷效果。为了探讨化学除磷剂对生物除磷的影响,对投加除磷剂的 A²/O 反应池中污泥的释磷和吸磷活性进行了连续监测,并与未投加除磷剂时对比,结果见图 1。

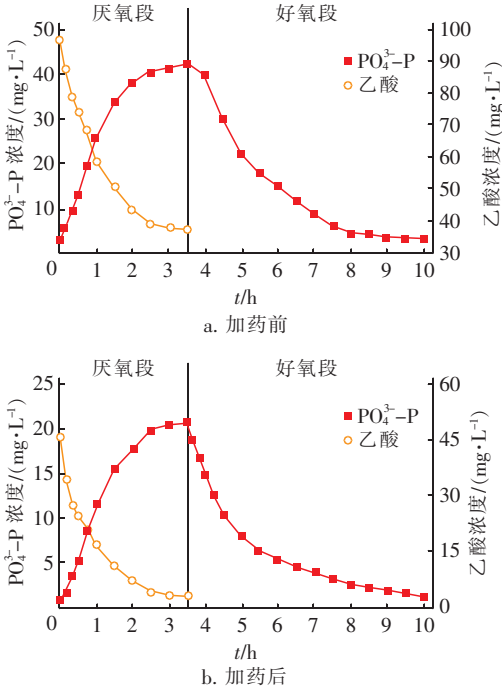


图 1 加药前后磷酸盐及乙酸浓度的变化

Fig.1 Change of phosphate and acetic acid concentrations before and after dosing phosphorus removal agent

投加除磷剂前,磷的释放量高达 42 mg/L,对应的释磷速率为 6.86 mg/(gVSS · h),吸磷速率为 4.50 mg/(gVSS · h);而投加除磷剂后,磷的释放量降至 20 mg/L,对应的释磷速率为 4.67 mg/(gVSS · h),吸磷速率为 3.98 mg/(gVSS · h);与此同时,表

征 PAOs 对乙酸的吸收和竞争能力的 $\Delta P/\Delta HAc$ 值随着投药过程的进行也在相应减小,投药前、后 PAOs 的乙酸吸收速率分别为 26.54、15.60 $\text{mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$, $\Delta P/\Delta HAc$ 值分别为 0.371、0.314。

图2为加药前后活性污泥的释磷、吸磷活性及 $\Delta P/\Delta HAc$ 值的历时变化。可知,投加除磷剂后,污泥的释磷、吸磷活性及乙酸利用速率均有明显降低。污泥活性的降低说明污泥中聚磷菌占比减少,即除磷剂的投加使得 PAOs 的增殖受限,增长速率减小。此外,表征聚磷菌吸收单位乙酸的释磷量 $\Delta P/\Delta HAc$ 值降低,该值越小则说明活性污泥中非聚磷菌[聚糖菌(GAOs)等]利用的乙酸越多,即非聚磷菌的占比越大。实际上,在投加除磷剂后,监测发现好氧池出水(除磷剂投加点前)中的 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度也相应升高。这些均表明投加的除磷剂对生物除磷系统中的 PAOs 会产生负面影响。

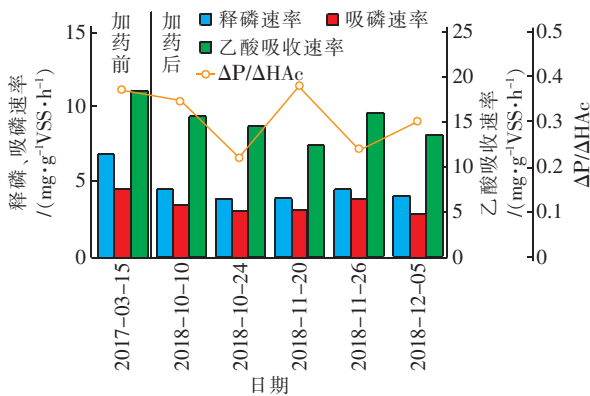


图2 加药前后活性污泥的释磷、吸磷活性及 $\Delta P/\Delta HAc$ 值的历时变化

Fig. 2 Diachronic change of phosphorus release activity, phosphorus uptake activity and $\Delta P/\Delta HAc$ ratio of activated sludge before and after dosing phosphorus removal agent

国际水协会(IWA)推荐的《生物除磷设计与运行指南》中建议采用释磷和吸磷速率对生物除磷系统进行评价,释磷/吸磷速率与生物除磷能力的关系如下:当释磷或吸磷速率分别为 <3 、 $3 \sim 7$ 、 $>7 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 时,表征除磷能力较差、较好、很好^[7]。将该污水处理厂的测定结果与以上评价进行对比发现,投加除磷剂前,该污水厂污泥的释磷/吸磷速率在较好的上限,生物除磷能力良好;投加除磷剂后,污泥的释磷/吸磷速率在较好的下限,生物除磷能力有明显减弱的趋势,但总体仍处于较好的范围。至于更加长期的效果,有待进一步观测和研究。

2.3 微生物种群结构对比

试验期间利用 FISH 技术测定了除磷剂投加前后活性污泥中 PAOs 及 GAOs 的种群变化,结果见图3,其中,蓝色为总菌(EUBmix),绿色为 PAOs,紫红色为 GAOs。可见,污泥中的 PAOs 主要以聚集体(菌胶团)的形式存在,而 GAOs 则大多以分散的状态存在于活性污泥絮体中,这一结果与国内外报道的情况类似^[8-9],除磷剂的投加并未影响功能微生物在污泥中的存在状态。另外,通过对杂交图像进行统计分析,获得除磷剂投加前后污泥中 PAOs 和 GAOs 数量占总菌的百分比,投加除磷剂前,污泥中 PAOs 占比为 11.72%,而 GAOs 仅占 1.14%;投加除磷剂后,污泥中 PAOs 占比为 9.77%,GAOs 占比为 3.41%。微生物种群数量的变化与活性及处理效果的变化相一致,即投加除磷剂前,活性污泥的聚磷和释磷活性高,聚磷菌在污泥中的占比也高;投加除磷剂后,过量除磷剂产生的副产物与 PAOs 竞争磷,导致 PAOs 的增殖受到限制,增长速率降低,使得聚磷菌在污泥中的占比降低,最终导致污泥的聚磷和释磷活性也相应降低。

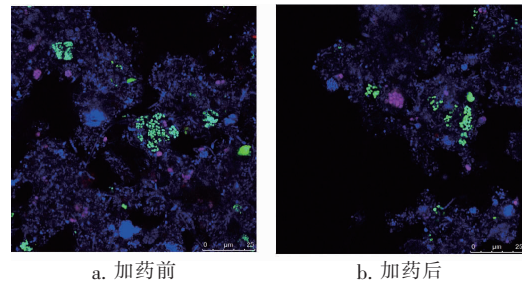


图3 加药前后活性污泥中聚磷菌的荧光原位杂交图像
Fig. 3 FISH figure of PAOs in activated sludge before and after dosing phosphorus removal agent

2.4 磷的去向分析

无论是化学除磷还是生物除磷,去除的磷最终均以剩余污泥的形式从污水处理系统中排出,通过测定剩余污泥中磷的组分,可以分析磷的最终去向,有助于深入了解化学强化生物除磷系统的机理及系统控制。投加除磷剂前,污水处理工艺为典型的 A^2/O 工艺,磷的去除主要以聚磷菌中的聚磷(Poly-P)和微生物细胞内所含的磷(Cell-P)两种形态存在;投加除磷剂后,除 Poly-P 和 Cell-P 外,部分磷将以磷酸盐沉淀或吸附(Chem-P)形式存在。

在本研究中,投加除磷剂前,污泥中 Poly-P 和 Cell-P 的占比分别为 29.48%、69.04%,而 Chem-P

占比很低,仅为1.48%,进水中的磷主要通过生物除磷和微生物细胞增殖两种途径去除。投加除磷剂后,污泥中的Chem-P显著上升至10.61%;Poly-P占比基本维持不变,为30.12%;Cell-P占比略有下降,为59.27%。该污水处理厂生物反应池进水的TP浓度约为4 mg/L,化学除磷去除了0.2 mg/L,理论上Chem-P在污泥中的占比应为5%,而实际上为10.61%,说明过量投加的除磷剂在返回生物反应池后会与在厌氧池释放出的大量磷酸盐反应生成化学沉淀,积累在污泥中,成为污泥中的无机组分。

3 结论

① 针对采用A²/O工艺的城市污水处理厂,通过投加除磷剂强化生物除磷可使出水TP浓度稳定达到地表水Ⅳ类标准(TP≤0.3 mg/L),化学强化除磷对其他水质指标的作用有限。

② 过量投加的除磷剂会对生物除磷能力和微生物种群结构产生影响,降低污泥的聚磷和释磷活性,导致生物除磷能力出现明显减弱的趋势;投加除磷剂后,聚磷菌占比降低、聚糖菌占比升高。

③ 投加除磷剂后,剩余污泥中的Chem-P组分显著升高,占剩余污泥含磷量的10.61%。

参考文献:

- [1] 常蝶,彭党聪,李胜,等. 进水C/P值对高温聚磷菌除磷性能的影响[J]. 中国给水排水,2019,35(3):83-86.
- Chang Die, Peng Dangcong, Li Sheng, *et al.* Effect of influent C/P ratio on phosphorus removal performance of high-temperature phosphorus accumulating organisms[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(3): 83-86 (in Chinese).
- [2] Amann R I, Ludwig W, Schleifer K H. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation[J]. Microbiol Rev, 1995, 59(1):143-169.
- [3] Saunders A M, Oehmen A, Blackall L L, *et al.* The effect of GAOs (glycogen accumulating organisms) on anaerobic carbon requirements in full-scale Australian EBPR (enhanced biological phosphorus removal) plants[J]. Water Sci Technol, 2003, 47(11):37-43.
- [4] Hermanowicz S. Chemical Fundamentals of Phosphorus Precipitation[M]. Washington D C: WERF Boundary

Condition Workshop, 2006.

- [5] Smith S, Szabó A, Takács I, *et al.* The significance of chemical phosphorus removal theory for engineering practice [A]. Proceedings of WEF/IWA Nutrient Removal Conference[C]. Baltimore: Water Environment Federation, 2007.
- [6] 李瑾,孙红芳,蔡虎林,等. 城市污水处理厂二级处理出水中磷的组成及去除特性研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(10):63-66.
- Li Jin, Sun Hongfang, Cai Hulin, *et al.* Composition and removal of phosphorous in effluent from urban sewage treatment plant [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(10):63-66 (in Chinese).
- [7] Janssen P M J, Meinema K, van der Roest H F. Biological Phosphorus Removal: Manual for Design and Operation [M]. London: IWA Publishing, 2008.
- [8] Henze M, Harremoës P, la Cour Jansen J, *et al.* Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes [M]. Berlin: Springer, 2001.
- [9] 赵爽,彭党聪,常青,等. EBPR系统中微生物群落结构及其除磷效能分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(9):9-13.
- Zhao Shuang, Peng Dangcong, Chang Qing, *et al.* Microbial community structure and effectiveness of enhanced biological phosphorous removal system [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(9):9-13 (in Chinese).



作者简介:金虎(1979-),男,陕西乾县人,硕士,工程师,主要从事污水处理及污泥处置的运行管理和研究工作。

E-mail: tiger121@126.com

收稿日期:2019-08-16