C/P 比与磷回收对生物营养物去除系统影响的试验研究

郝晓地，戴吉，胡沅胜，曹亚莉
（北京建筑工程学院可持续环境生物技术研发中心，北京 100044）

摘要：以生物营养物去除系统——BCFS 工艺为基础，考察了不同 C/P（COD/P）和厌氧上清液侧流比对系统处理效果的影响．结果表明，当碳源充足时，TP 去除率稳定在 87%左右，能够保证较低的出水 TP（$\leqslant 0.8\ mg \cdot L^{-1}$）．当进水 COD/P 降低到 24 以下时，TP 去除率迅速降至 62%，出水 TP 升至 $5\ mg \cdot L^{-1}$ 以上．在此进水水质下，以厌氧池上清液侧流方式辅以化学磷回收；当侧流比增加至 30%时，出水 TP 浓度降低至 $1\ mg \cdot L^{-1}$ 以下；相应的磷回收量为进水 TP 负荷的 54%．因此，化学磷回收具有辅助生物除磷的双重作用．

关键词：BCFS 工艺；COD/P；侧流比；厌氧上清液；化学磷回收；聚磷菌（PAOs、DPB）
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301（2008）11-3098-06

Experimental Study on the Effect of COD/P Ratios and Phosphate Recovery on a BNR System

HAO Xiao-di, DAI Ji, HU Yuan-sheng, CAO Ya-li
(The R & D Centre for Sustainable Environmental Biotechnology, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: Based on a BNR system — BCFS, the effect of COD/P and phosphate recovery on the BCFS process was experimentally investigated. The results indicate that a higher P-removal efficiency (87%) and a good P-effluent quality ($\leqslant 0.8\ mg \cdot L^{-1}$) could be maintained at COD/P ratios higher than 24. When COD/P was reduced below 24, the P-removal efficiency was suddenly decreased down to 62% and the P-effluent went up to $5\ mg \cdot L^{-1}$. Under the circumstance, chemical phosphate recovery in the side-stream of anaerobic supernatant was combined with bio-P removal. When the side-stream increased up to 30%, the P-effluent went back to $< 1\ mg \cdot L^{-1}$, with a corresponding phosphate recovery efficiency of 54%.

Key words: BCFS system; COD/P ratio; side-stream ratio; anaerobic supernatant; chemical phosphate recovery; PAOs, DPB

污水中所含的 N、P 元素是导致江河、湖泊等水体富营养化的直接诱因[1,2]，特别是 P 的含量对引起水体富营养化极其敏感，一般认为当地面水体中总磷（TP）含量达到 $0.015\ mg \cdot L^{-1}$ 时就足以导致水体富营养化．为尽可能控制污水中进入水体内的 P 含量，我国现行的污水排放标准对总磷（TP）作出了更加严格的规定[3]．污水除磷的工艺方法多种多样[4~6]，大体可分为化学沉淀方法和生物除磷方法，其中城市生活污水以强化生物除磷工艺为主．在实际工程中，污水生物除磷普遍面临碳源（COD）不足的问题，导致强化生物除磷功能不能充分发挥，出水磷指标达不到出水标准．另一方面，磷是十分宝贵而非常有限的自然资源．地壳中优质磷矿石（$P_2O_5 > 15\%$）以目前开采速度计算，将在 100 a 之内耗至殆尽[7]；中国磷矿产资源将在不到 70 a 的时间内耗竭[8]．

在此情况下，污水除磷的中变单纯的“处理”为有意识的“回收”已受到各国专家的普遍关注．如果在污水生物处理系统中辅以化学磷沉淀，则既能从中回收一部分磷，又能相对提高污水生物除磷的 C/P，进而提高生物除磷效果．这一思想首先从理论上得到了验证[9,10]，在污水处理工艺流程上回收磷的最佳位置也得到了试验确认[11~13]．基于这些认识，荷兰代尔夫特理工大学研发出一种变型的 UCT 工艺——BCFS，旨在保证出水水质前提下最大限度地实现资源（P）回收、减少化学药剂消耗、减少剩余污泥产量和能源消耗，并已在 10 座升级或新建的污水处理厂中得到实际应用[14, 15]．磷回收的潜力及其对生物除磷的促进作用已得到深入研究[16]．目前的焦点在于磷回收与脱氮除磷各生物过程的相互影

收稿日期：2007-12-22；**修订日期**：2008-02-25
基金项目：国家高技术研究发展计划（863）项目（2006AA06Z320）；北京市属市管高等学校人才强教计划项目（BJE10016200611）；北京市自然科学基金项目（8063028）
作者简介：郝晓地（1960～），男，博士，教授，主要研究方向为污水处理生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术和可持续环境生物技术，E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

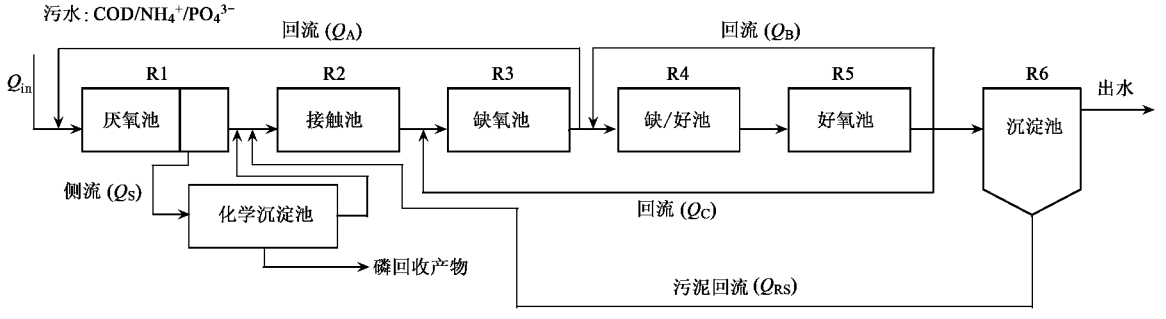
响:磷回收与厌氧释、好氧吸磷的动态过程密切相关;磷是生物生长的限制性因素,磷的过量回收也可能造成对生物过程的抑制作用.这些相互作用已通过数学模型进行了评估[17].

本研究在实验室 BCFS 工艺动态试验基础上,通过改变进水 C/P(COD/TP),考察不同 C/P 对出水水质的影响.在 C 源缺乏,生物除磷功能受到限制的情况下,通过引出厌氧池上清液(侧流)进行磷回收,进一步验证磷回收对生物除磷的促进作用,重点考察不同侧流比对 BCFS 系统生物营养物去除过程的影响,并确定最佳侧流比与磷回收量.

1　材料与方法

1.1　装置

试验 BCFS 工艺装置处理水量为 0.42 $m^3 \cdot d^{-1}$,工艺流程及运行参数如图 1 所示.厌氧池内部以一底部相通的隔板形成相对静止的沉淀区,用于分离厌氧上清液.当辅以化学磷回收时,加入一个厌氧上清液回流(Q_S),将经过侧流化学沉淀后的厌氧上清液回流至接触池.



Q_{in} = 20 L/h　Q_A = 40 L/h　Q_B = 0 L/h　Q_C = 48 L/h　Q_{RS} = 20 L/h　Q_S = (0 ~ 0.5) Q_{in}

R1 = 40 L　R2 = 6 L　R3 = 40 L　R4 = 120 L　R5 = 120 L　R6 = 60 L

图 1　实验室 BCFS 工艺流程

Fig.1　Schematic representation of a lab-scale BCFS process

1.2　试验方法及数据采集

试验进水采用模拟城市生活污水的人工配水,配水成分见表 1.

表 1　配水成分表/mg•L^{-1}

Table 1　Components of influent wastewater/mg•L^{-1}

项目	药剂	浓度	投加量
COD	牛肉蛋白胨	150	118.41
	牛肉浸膏		67.66
	葡萄糖($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$)	450	435.99
		270	261.60
		170	164.71
TP	磷酸二氢钾(KH_2PO_4)	8	35.12
		15	65.85
TN	氯化铵 NH_4Cl	20.41	78
	牛肉蛋白胨	15.39	118.41
	牛肉浸膏	8.80	67.66
K	KCl	10.37	19.83
微量元素	EDTA		3.0
	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$		0.45
	H_3BO_3		0.05
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		0.01
	KI		0.05
	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$		0.04
	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$		0.02
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		0.04
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$		0.05

试验过程中通过改变进水 COD 和 TP 调整 COD/TP,考察不同 COD/P 条件下系统运行情况.首先保持进水 TP 不变(约 8 mg•L^{-1}),以 600 mg•L^{-1} 为初始值,依次降低进水 COD 浓度,直至 COD 低至 320 mg•L^{-1}.随后,保持 COD 不变,通过提高进水 TP 的方法来降低进水 COD/P.进行化学磷回收时,将厌氧上清液引至化学沉淀池,调节 pH 值至 10 后反应、沉淀 30 min.

每个工况下系统运行约 15 d 出水水质达到稳定,取样分析步骤随即进行.整个试验过程中,对 COD、TP、TN、NH_4^+、NO_3^-、VSS 和 SS 的测定按照文献[18]的方法进行,DO 使用 YSI1700 溶氧仪测定,OPR 采用 WTW 便携式 ORP 仪进行测定.

1.3　实验条件与环境

由于 BCFS 工艺为同步脱氮除磷工艺,因此将污泥龄(SRT)控制在 15 ~ 20 d.通过每日排泥来控制 SRT,排泥量为 8 ~ 10 L•d^{-1}(分 2 次进行).主体反应器污泥浓度维持在3 800 ~ 4 500 mg•L^{-1},污泥负荷(COD/MLSS•t)相应为 0.2 ~ 0.6 g•(g•d)$^{-1}$;整个试验过程中 SVI 值保持在 100 ~ 130 mL•g^{-1}.

厌氧池 ORP 维持在 – 270 ~ 300 mV.缺/好池 DO

在 0.5 mg·L^{-1}左右.好氧池曝气量随温度变化进行相应调整,DO 维持在 2 ~ 4 mg·L^{-1}. 试验中共进行了 3 种侧流比条件对比试验:10%、20%和 30%(相对进水流量).

2 结果与分析

2.1 进水 C/P 比对营养物去除的影响

图 2 显示了不同进水 COD/P(分别为 76.3、52.6、41.8、23.3)对营养物去除效果的影响.

图 2(a)显示,进水 COD/P 对 COD 去除率影响不大,在 4 种工况下,去除率均能达到 92%以上,最高可达 97%.出水 COD 均低于 25 mg·L^{-1}.随着进水 COD 浓度降低,各反应器内溶解性 COD 随之下降;溶解性 COD 去除主要发生在厌氧池内,表观去除率为 70% ~ 90%.

图 2(a)还表明,接触池内溶解性 COD 浓度明显较厌氧池要低.只有当进水 COD 浓度较高时,接触池内溶解性 COD 浓度略高(70 mg·L^{-1});而当进水 COD 浓度保持在正常城市污水 COD 浓度(≤400 mg·L^{-1})范围时,接触池内溶解性 COD 浓度均保持在 25 mg·L^{-1}左右.这说明经过 17 min 短暂水力停留时间(HRT),接触池能够去除厌氧池残留的溶解性 COD,有效防止残余 COD 进入好氧池(COD 保持在 20 mg·L^{-1}左右)诱发丝状菌繁殖而产生污泥膨胀.因此,接触池起到了选择器的作用.

试验 BCFS 工艺装置处理水量为 0.42 m^3·d^{-1},工艺流程及运行参数如图 1 所示.厌氧池内部以一底部相通的隔板形成相对静止的沉淀区,用于分离厌氧上清液.当辅以化学磷回收时,加入一个厌氧上清液回流(Q_S),将经过侧流化学沉淀后的厌氧上清液回流至接触池.

图 2(c)显示,进水 COD/P 对 TN 的去除率影响也不大,在 4 种工况下,去除率均能达到 85%以上.出水 TN 均低于 8 mg·L^{-1}.

图 2(d)显示,当碳源充足(COD/P 为 76.3、52.6 和 41.8)时,TP 去除率基本保持不变,维持在 87%左右.当进水 COD/P 降至 23.3 时,由于 C 源不足导致 TP 去除率及出水水质明显下降,去除率降至 62%,平均出水 TP 上升至 5.4 mg·L^{-1}.

2.2 侧流比对系统营养物去除效果的影响

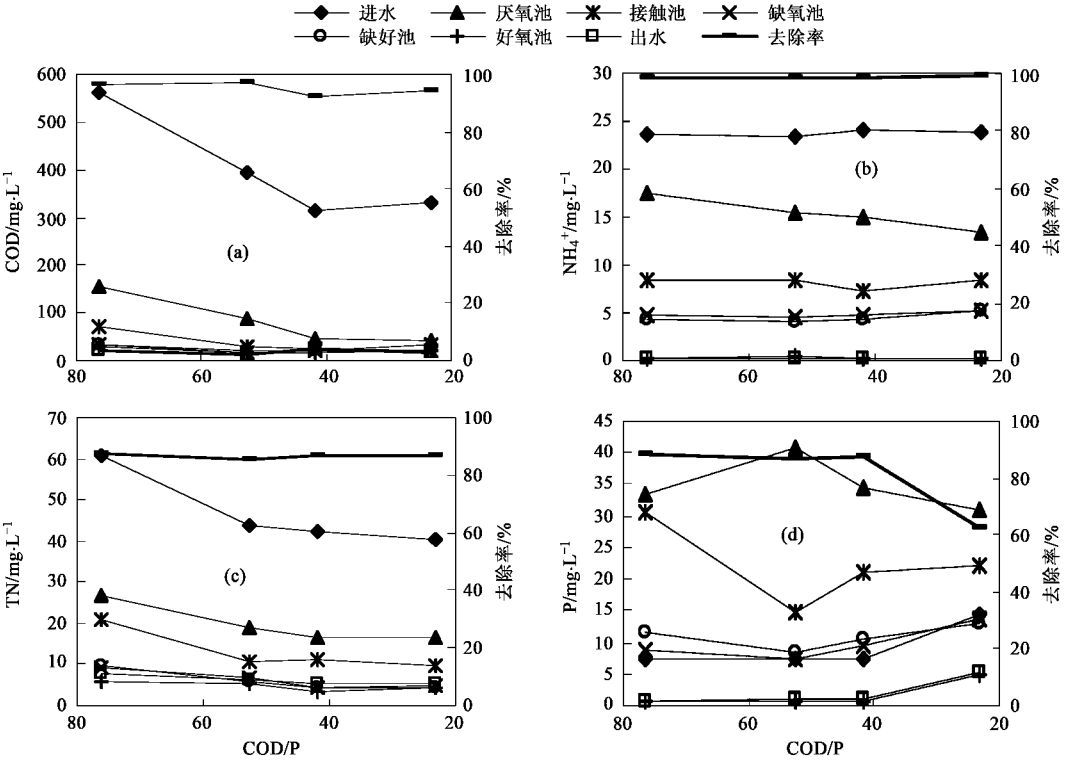


图 2 进水 COD/P 对系统中营养物去除效果的影响

Fig.2 Effect of influent COD/P ratio on nutrient removal

进水 COD/P 降至 23.3 后出水 TP 出现恶化,表明进水中的 COD 含量已不足以满足生物处理的需要.此时,实施厌氧上清液磷回收试验,以验证磷回收对后续生物除磷的辅助作用.图 3 反映不同厌氧

上清液侧流比（0%、10%、20%、30%）对系统内营养物去除效果的影响.整个试验过程中，系统各项进水负荷保持不变（COD/P = 23.3），只改变厌氧上清液抽取比例（侧流比），考察不同侧流比条件下系统中营养物去除效果的差异，尤其是生物除磷效果的变化趋势.

图 3（a）显示，当进水 COD 保持不变时，各反应器中溶解性 COD 浓度也大致相同，COD 总去除率稳定在 95%左右（出水 COD 浓度最高为 22 mg•L^{-1}）.这说明系统内各反应器中 COD 降解和总去除率不受厌氧侧流比影响.

图 3（b）显示，侧流比对 NH_4^+ 的去除率影响也不是很大，在 4 种工况下，去除率均接近 100%，且各反应器内的 NH_4^+ 浓度基本保持稳定.出水 NH_4^+ 接近 0 mg•L^{-1}（最高时为 0.3 mg•L^{-1}）.

图 3（c）显示，随侧流比增大 TN 的去除率逐渐降低.与此对应，好氧池和出水中的 NO_3^- 随侧流比的增加而有递增趋势（图 4）.可见，TN 去除率降低主要是由于 NO_3^- 去除率降低所致.

图 3（d）显示，随侧流比升高，TP 的去除率呈线性上升趋势，出水中 PO_4^{3-} 浓度逐渐下降，厌氧池上清液中 PO_4^{3-} 的浓度也逐渐下降.当侧流比为 30%时，平均出水 TP 浓度 < 1 mg•L^{-1}，这种现象与理论

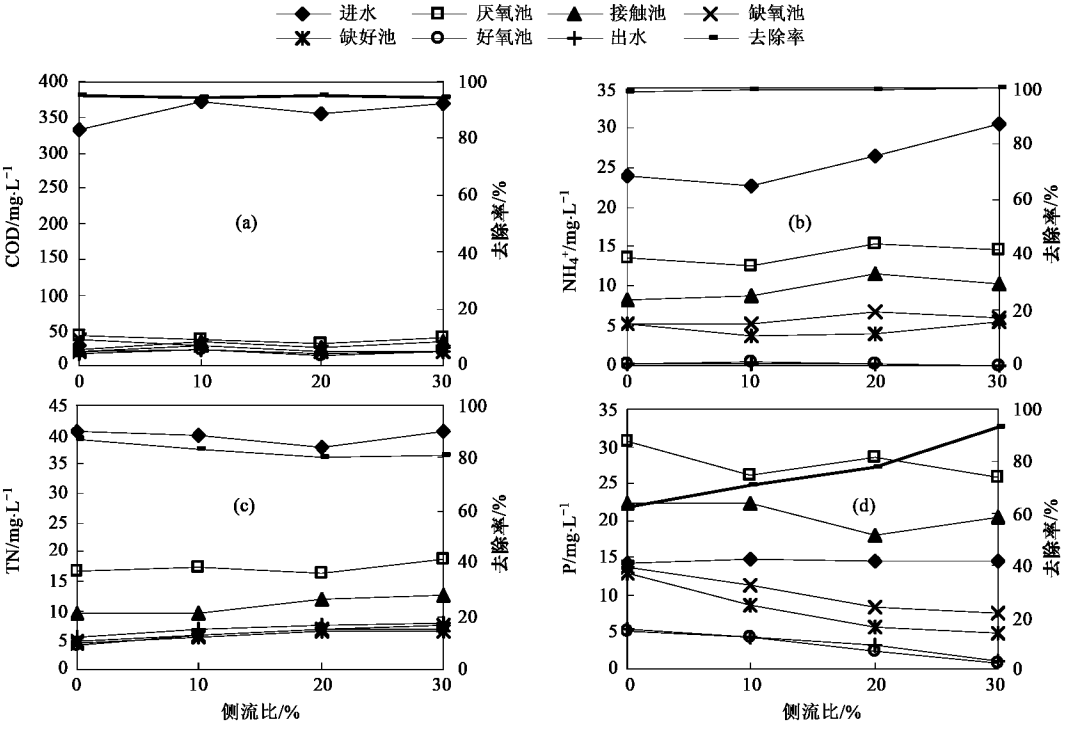


图 3　侧流比对系统中营养物去除效果的影响

Fig.3　Effect of side-stream ratio on nutrient removal

分析非常吻合.

3　讨论

3.1　进水 COD/P 与 COD 组分对 TP 去除的影响

试验结果表明，进水 COD/P 降至 23.3 时 C 源呈现不足，生物除磷作用恶化，平均出水 TP 上升至 5.4 mg•L^{-1}，TP 去除率突降至 62%.而 Hao 等[16]的模拟结果显示，COD/P 为 20 时，出水 TP 仍可 ≤ 1 mg•L^{-1}.这一差别主要与 COD 组分相关，进水 VFA 含量对生物除磷过程具有关键影响.模拟中 COD/P 为 20 时，进水 VFA 含量为 70 mg/L[16]；而本试验采用人工配水中不含 VFA，生物除磷所需的 VFA 全部依靠厌氧区水解发酵产生.因此，试验中造成出水水质恶化的进水 COD/P 相对高于模拟情况.图 2（d）也显示，当进水 COD/P 最高时，厌氧池中 PO_4^{3-} 浓度并非最高，这可能与聚糖元菌（GAOs）在高 COD/P（> 50）比下对碳源的竞争有关[20].

3.2　侧流比对生物除磷作用的影响

随着侧流比的升高，厌氧池内溶解性 PO_4^{3-} 浓度首先呈缓慢下降趋势，至 30%左右加速下降[图 3

(d)],这与 Barat 等[17]的模拟评价结论(30%~40%,与污泥负荷有关)接近.这是由于 PAOs/DPB 厌氧释磷和缺氧或好氧吸磷是一对相辅相成的动态过程.通过化学沉淀去除的 PO_4^{3-} 越多,好氧条件下形成的胞内 Poly-P 量就越少,从而厌氧环境下释放的 PO_4^{3-} 就越少,也即化学除磷比重增高必然减弱生物除磷强度.这在图 4 中得到验证,随着侧流比增加,在化学作用下去除的 TP 量和去除率持续增加,而由生物作用所去除的 TP 量和去除率则呈下降趋势.

这一规律首先对确定最佳侧流比和最大回收率

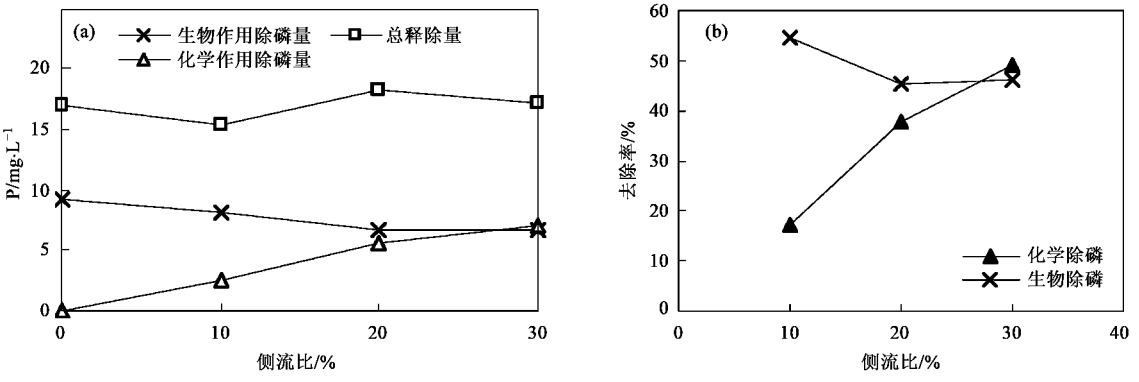


图 4 生物释磷、吸磷量及化学除磷量

Fig.4 Bio-P release and uptake, and chemical-P removal

具有指导意义.受溶度积规则限制,化学除磷在高浓度时效果较好,浓度越低所需投加的化学药剂量就越大,否则就会大大延长沉淀反应时间.因此,最佳侧流比即为厌氧池 PO_4^{3-} 浓度开始加速下降的转折点,此时对应得回收率即为最大回收率.本研究通过化学除磷作用可最多回收进水负荷中 54% 的 TP(侧流比为 30%),同时使系统出水中 TP 浓度降至 1 $mg\cdot L^{-1}$以下,具有实现资源回收和促进生物除磷效果的双重作用.

化学除磷比率提高,生物除磷比率降低对实际运行也具有重要意义.因为在生物除磷功能正常的情况下,出水 TP 主要体现在生物体所含的 P 量上,PO_4^{3-} 对出水 TP 的贡献很小.通过磷回收降低生物体的含磷量就能显著降低出水 TP,这在出水 SS 较高的情况下尤为显著.

3.3 侧流比对硝化与反硝化作用的影响

Barat 等[17]的模拟评价表明,出水 NH_4^+ 浓度随侧流比的增加而上升,侧流比达到一定值时(约 40%,与污泥负荷相关)NH_4^+ 浓度显著增大,并分析认为由于磷回收造成好氧区 PO_4^{3-} 浓度过低而成为自养菌生长的限制因素.但本研究中侧流比对 NH_4^+ 的去除基本没有影响[图 3(b)].这可能有两方面的原因:一是本例的侧流比最大为 30%,尚未达到转折点;二是 Barat 等的工艺模型中,磷对自养菌生长的半饱和系数有待进一步调整,因为模拟结果对这一参数极其敏感.

图 5 显示,出水 NO_3^- 浓度随侧流比增大而上升,这可能是由于进入缺氧池的 PO_4^{3-} 浓度降低造成反硝化除磷作用的减弱所导致.这一结论还有待进一步研究缺氧过程吸磷量的变化进行验证.

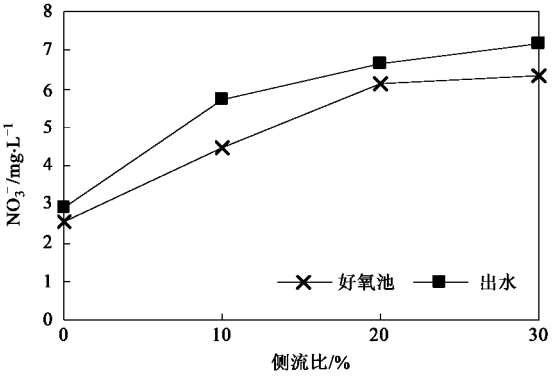


图 5 NO_3^- 浓度受侧流比的影响

Fig.5 Effect of side-stream ratio on nitrate concentration

4 结论

进水 COD/P 对 BCFS 系统中 COD、NH_4^+、TN 的去除基本没有影响.当进水 COD/P 降至 23.3 时,C 源呈现不足,生物除磷作用恶化,平均出水 TP 上升至 5.4 $mg\cdot L^{-1}$,TP 去除率突降至 62%.此时,通过从厌氧池抽取富磷上清液辅以化学磷回收可在 C 源缺乏的情况下促进生物除磷作用.厌氧池 PO_4^{3-} 浓度随侧流比增大首先呈缓慢下降趋势,至 30% 左右加速下降,从而确定出最佳侧流比为 30%,对应最

大回收率为 54%，同时使系统出水中 TP 浓度降至 1 $mg \cdot L^{-1}$ 以下，具有实现资源回收和促进生物除磷效果的双重作用.侧流比对硝化过程基本无影响，这与 Barat 等模拟评价结果有很大差异；出水 NO_3^- 浓度随侧流比增大而上升，可能是由于进入缺氧池的 PO_4^{3-} 浓度降低造成反硝化除磷作用的减弱所导致，还有待进一步研究缺氧过程吸磷量的变化进行验证.

参考文献：

[1] Lau P S，Tam N F Y，Wong Y S. Wastewater nutrients（N and P）removal by carrageenan and alginate immobilized chlorella vulgaris [J]. Environ Technol，1997，**18**(9)：945-951.

[2] Trépanier C，Parent S，Comeau Y，*et al*. Phosphorus budget as a water quality management tool for closed aquatic mesocosms[J]. Water Res，2002，**36**(4)：1007-1017.

[3] GB 8978-2002，城镇污水处理厂污染物排放标准[S].

[4] Van Loosdrecht M C M，Hooijmans C M，Vrdjanovic D，*et al*. Biological phosphate removal processes[J]. Appl Microbiol Biot，1997，**48**(3)：289-296.

[5] Stratful I，Brett S，Scrimshaw M B，*et al*. Biological phosphorus removal，its role in phosphorus recycling[J]. Environ Technol，1999，**20**(7)：681-695.

[6] Duenas J F，Alonso J R，Rey A F，*et al*. Characterization of phosphorous forms in wastewater treatment plants [J]. J Hazard Mater，2003，**97**(1-3)：193-205.

[7] Isherwood K F. Mineral fertilizer use and the environment [A]. In：International Fertilizer Industry Association. United Nations Environment Programme[C]. Paris：IFA/UNEP，2000. 106.

[8] 郝晓地，甘一萍. 排水研究新热点——从污水处理过程中回收磷[J]. 给水排水，2003，**29**(1)：20-24.

[9] Gaterell M R，Gay R，Wilson R，*et al*. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets [J]. Environ Technol，2000，**21**(9)：1067-1084.

[10] Kuroda A，Takiguchi N，Gotanda T，*et al*. Simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling[J]. Biotechnol Bioeng，2002，**78**(2)：333-338.

[11] Jeanmaire N，Evans T. Technical-economic feasibility of P-recovery from municipal wastewaters [J]. Environ Technol，2001，**22**(11)：1355-1361.

[12] Ueno Y，Fujii M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant [J]. Environ Technol，2001，**22**(11)：1373-1381.

[13] Yoshino M，Yao M，Tsuno H，*et al*. Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion[J]. Water Sci Tech，2003，**48**(2)：171-178.

[14] Van Loosdrecht M C M，Brandse F A，de Vries A C. Upgrading of waste water treatment processes for integrated nutrient removal-the BCFS(R) process[J]. Water Sci Tech，1998，**37**(9)：209-217.

[15] 郝晓地. 可持续污水-废物处理技术 [M]. 北京：中国建筑工业出版社，2006. 63-68.

[16] Hao X D，van Loosdrecht M C M. Model-based evaluation of struvite recovery from an in-line stripper in a BNR process（BCFS®）[J]. Water Sci Tech，2006，**53**(3)：191-198.

[17] Barat R，van Loosdrecht M C M. Potential phosphorus recovery in a WWTP with the BCFS process：Interactions with the biological process [J]. Water Res，2006，**40**(19)：3507-3516.

[18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M].（第四版）. 北京：中国环境科学出版社，2002. 200-284.

[19] Oehmen A，Lemos P C，Carvalho G，*et al*. Advances in enhanced biological phosphorus removal：from micro to macro scale [J]. Water Res，2007，**41**(11)：2271-2300.

[20] Mitani Y，Sakai Y，Mishina F. Struvite recovery from wastewater having low phosphate concentration [J]. Journal of Water and Environment Technology，2003，**1**(1)：13-18.