

碳源和硝态氮浓度对反硝化聚磷的影响及 ORP 的变化规律

王亚宜¹, 彭永臻^{1,2}, 王淑莹², 宋学起¹, 王少坡²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学环境与能源学院, 北京 100022, E-mail: yayiwang@163.com)

摘要: 利用间歇试验研究了反硝化除磷过程中有机碳源和硝态氮浓度对厌氧放磷和缺氧吸磷的影响, 同时对反硝化除磷过程 ORP 的变化规律及其作为控制参数的可行性作了探讨. 试验结果表明: 厌氧段碳源 COD 浓度越高 (100 ~ 300 mg/L), 放磷越充分, 则缺氧段反硝化和吸磷速率越大, 但当碳源 COD 浓度高达 300 mg/L 时, 未反应完全的有机物残留于后续缺氧段对缺氧吸磷产生抑制作用. 随着缺氧段硝态氮浓度升高 (5, 15, 40 mg/L), 反应初期反硝化和吸磷速率也随之升高; 当硝态氮耗尽后, 系统由缺氧吸磷转变为内源放磷, 且随着初始硝态氮浓度的增高, 这个转折点的出现时间向后延迟. ORP 可作为厌氧放磷的控制参数, 在缺氧吸磷过程可预示反硝化的反应程度, 但是无法作为吸磷过程的控制参数.

关键词: 反硝化除磷; 反硝化聚磷菌; 氧化还原电位; COD; 硝态氮浓度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0054-05

Effect of Carbon Source and Nitrate Concentration on Denitrifying Dephosphorus Removal and Variation of ORP

WANG Ya-yi¹, PENG Yong-zhen^{1,2}, WANG Shu-ying², SONG Xue-qi¹, WANG Shao-po²

(1. School of Munic. and Environ. Eng., Harbin Institute of Technology, Harbin 150090; 2. School of Environment and Energy Eng., Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China, E-mail: yayiwang@163.com)

Abstract: Effect of added carbon source and nitrate concentration on the denitrifying phosphorus removal by SBR process was systematically studied, at the same time the variation of oxidation reduction potential (ORP) was investigated. The results showed the phosphate release rate and the denitrifying and dephosphorus uptake rate in anoxic phase increased with the high carbon source concentration under anaerobic condition (100 ~ 300 mg/L). However when the carbon source added in anaerobic phase was high to 300 mg/L, the residual COD inhibited the succeed denitrifying dephosphorus uptake. High nitrate concentration (5, 15, 40 mg/L) in anoxic phase increased the initial denitrifying dephosphorus rate. Once the nitrate depletes, phosphate uptake changed to phosphate release. Moreover, the time of the turning point occurred later with the higher nitrate addition. ORP can be used as a control parameter of phosphorus release, and it can also indicate the denitrification react degree during the anoxic phosphorus removal but can't be used as control parameter of phosphorus uptake.

Key words: denitrifying dephosphorus removal; denitrifying phosphate-accumulating organisms (DNPAOs); ORP; COD; nitrate

反硝化除磷技术是近年来国内外污水强化生物除磷研究领域的热点课题之一. 目前, 我国生物除磷的实践多以传统好氧吸磷为基础, 遵循厌氧/好氧交替运行的除磷模式. 而反硝化除磷是利用一类反硝化聚磷菌 (Denitrifying Phosphate-accumulating Organisms, DNPAOs), 在缺氧环境下以 NO_3^- 作为电子受体来实现同步反硝化和过量吸磷作用. 因此, 这不仅节省了传统工艺中反硝化所需的碳源, 避免了反硝化菌和聚磷菌之间的竞争, 同时也节省了耗氧量的耗氧量, 使供气量只需满足好氧硝化即可^[1,2].

大量研究发现, 在厌氧放磷及缺氧吸磷过程与氧化还原电位 (Oxidation Reduction Potential, ORP) 有一定的相关性, ORP 值可定量反映聚磷菌的性能特征^[3]. 因此, 本试验就反硝化吸磷过程 ORP 能否作为控制参数的可行性进行了研究. 另一方面, 在反

硝化脱氮除磷过程中, 硝态氮和有机碳源作为反硝化吸磷的电子受体和间接电子供体 [直接电子供体为聚磷菌利用有机碳源合成的聚- β -羟基丁酸酯 (PHB)], 是反硝化除磷反应得以有效进行的必备条件. 因此, 这 2 种底物浓度控制是否合理对系统反硝化除磷脱氮效果的优劣有着极为重要的影响作用. 本试验侧重通过改变厌氧和缺氧环境中碳源和硝态氮的浓度, 分析考察两者的浓度变化对反硝化吸磷产生的影响作用, 为反硝化除磷工艺的推广应用奠定试验依据.

收稿日期: 2003-07-16; 修订日期: 2003-09-19

基金项目: 国家“863”重大科技专项 (2003 AA601010); 北京市教委重点项目 (KZ200310005003)

作者简介: 王亚宜 (1977 ~), 女, 博士生, 主要从事污水脱氮除磷生物处理新技术研究.

1 试验材料与方法

1.1 试验用反硝化聚磷污泥

试验用反硝化聚磷污泥取自实验室连续运行的

Dephanox 反硝化除磷脱氮系统(图 1),该工艺采用生物膜法和活性污泥法相结合的双污泥模式^[3,4].系统以生活污水为处理对象连续运行 11 个月以上,反硝化除磷效果非常稳定.

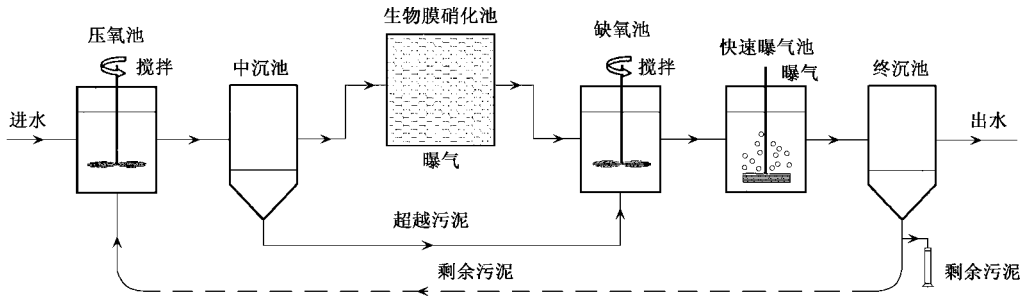


图 1 Dephanox 反硝化除磷脱氮工艺流程

Fig.1 Configuration of Dephanox process

1.2 试验方法

根据不同的试验研究目的,从连续流系统中的中沉池或终沉池取少量污泥与配水混合后置于有效容积为 4L 的 SBR 中(试验系统及控制装置见图 2),用搅拌器缓慢搅拌以防止污泥沉淀,定时取样分析.配水分别投加 NaAc 、 K_2HPO_4 和 KNO_3 来达到不同的 COD 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 和 $\text{NO}_3^{-}-\text{N}$ 浓度,同时加入微量元素液^[5].为了防止吸磷过程 pH 的升高,引起磷酸盐的沉淀(pH 大于 8 时会引起磷酸盐的沉淀)^[6],反应过程以 pH 仪进行在线监测,通过加入稀 HCl 和 NaOH 溶液,将反应过程系统的 pH 值维持在 7 左右;温度用加热棒控制在 $20 \sim 23^\circ\text{C}$.同时在线监测 DO 和 ORP 值.水样均由离心机经 $3000\text{r}/\text{min}$ 离心 1 min 后测定.

1.3 检测方法

检验分析方法: COD 采用 5B-1 型 COD 快速测定仪测定;硝态氮用麝香草酚分光光度法;溶解性磷酸盐用氯化亚锡还原光度法; MLSS 用滤纸称重法; pH 和 ORP 值:WTW inolab level 2 在线监测.

2 试验结果与讨论

2.1 厌氧放磷和缺氧吸磷过程 ORP 的变化规律及影响作用

取一定量 Dephanox 系统终沉池污泥(此时聚磷菌体内含有大量的多聚磷酸盐,而 PHB 已消耗尽),平均分成 2 份投入到 2 个 SBR 中,迅速加入以 NaAc 为碳源的配水(测得 MLSS 值为 5000 mg/L 左右),使 2 个 SBR 系统内初始 COD 浓度分别在 100 mg/L 、 300 mg/L 左右, $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度控制为 10 mg/L .厌氧搅拌反应 3 h 后,向 2 个系统同时一次性投加硝酸盐浓度至 60 mg/L ,缺氧反应 4 h.进行 ORP 、 pH 和 DO 的在线测定,按照一定时间间隔采样测定 COD 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 和 $\text{NO}_3^{-}-\text{N}$,试验结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,在厌氧条件下,随着 PO_4^{3-} 的释放, ORP 值降低,且放磷曲线、 COD 消耗曲线与 ORP 变化曲线呈现一定的相关性,尤其在反应的前 60 min,三者的变化速率都很快,线性相关性很好;随着放磷速率的减慢, ORP 的下降速率随之减小.从对比试验结果还可以发现,初期 COD 浓度越高,放磷量越充分, ORP 的绝对值越大,厌氧反应末时的 ORP 值已分别达到 -312 mV 和 -221 mV .反应至 180 min 时投加硝酸盐,此时两系统 ORP 值都骤然升高,并出现一个突跃点(图 3 中点 A 和 B),之后 ORP 值缓慢上升,约在 225 min 处达到极大值,随后

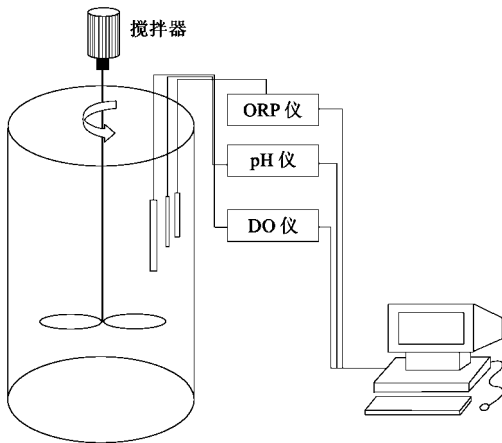
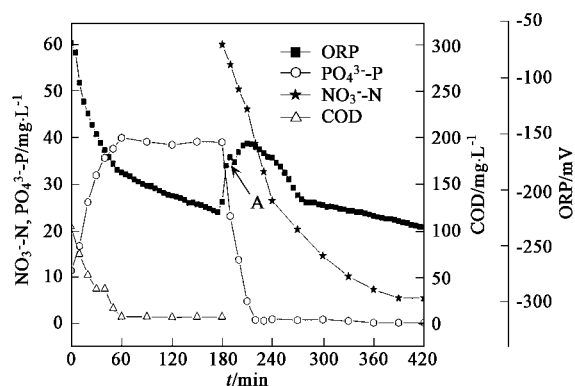


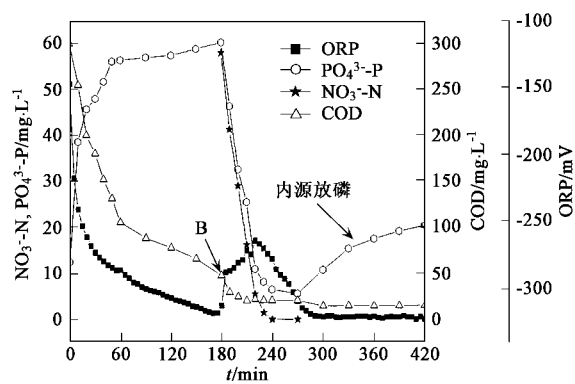
图 2 SBR 试验系统与控制装置

Fig.2 The schematic diagram of experimental system with control equipment in SBR process

ORP 逐渐开始下降.从图 3(b)可以看出,当缺氧段系统中的硝态氮消耗殆尽后,系统开始内源放磷,此时 ORP 出现了一个平台区,这预示着系统中的硝态氮已经反硝化完全,而由检测得到硝态氮浓度已经趋近于 0.由此可见,ORP 可以作为反硝化除磷系统厌氧放磷段的控制参数,但是对于缺氧段,它只能作为电子受体是否耗尽,即硝态氮是否反硝化完全的指示性参数,无法判定系统中的磷是否吸收完全.



(a) 初始 COD=100mg/L 时放磷和缺氧吸磷过程



(b) 初始 COD=300mg/L 时放磷和缺氧吸磷过程

图 3 厌氧段不同 COD 浓度下, COD、 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P 及 ORP 的变化规律

Fig. 3 The relationships between the variation in the concentration of COD, NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P and ORP with different initial

2.2 有机碳源浓度的影响及控制

2.2.1 厌氧段有机碳源浓度的影响

对于传统厌氧/好氧模式运行的生物除磷系统, COD 浓度越高, C/P 比值越大, 往往磷的去除效果越好, 但对于厌氧/缺氧模式运行的反硝化除磷系统, 结果并不完全如此. 由图 3 可以看出, COD 值为 300 mg/L 的系统放磷量较多, 浓度高达 60 mg/L, 这意味着其在厌氧环境中合成的 PHB 较充分, 但经过缺氧反应 4h 后, 聚磷污泥却未能将系统中的磷完全吸尽. 相反, COD 值为 100 mg/L 的系统, 在厌氧反

应 60 min 后, 基本已将系统中的有机物消耗殆尽, 吸磷曲线出现一个平台区, 放磷浓度达到峰值 (39 mg/L 左右); 反应至 300 min 时, PO_4^{3-} -P 浓度趋近 0. 根据图 3(a) 和 3(b) 中 NO_3^- -N 及 PO_4^{3-} -P 的变化曲线, 计算缺氧反应前 30 min 的反硝化速率和吸磷速率. COD 为 300 mg/L 系统的反硝化速率较大, 单位污泥的反硝化率达到了 16.35 mg/(g·h), 而 COD 为 100 mg/L 的系统仅为 5.9 mg/(g·h); 另一方面, 就单位污泥吸磷速率而言, 两者分别为 13.63 和 14.86 mg/(g·h). 可以发现, 当厌氧段初始 COD 浓度由 100 mg/L 升高到 300 mg/L 时, 缺氧段反硝化速率都有所提高, 但是吸磷速率并没有因厌氧反应初期乙酸钠投量增加而得到提高. 通过比较图 3 中 COD 的变化曲线发现, 在厌氧反应结束时 (即 180 min 后), COD 浓度为 300 mg/L 的系统还有少量剩余碳源存在. 由此笔者推断, 极有可能是厌氧反应不完全而剩余的有机物, 导致了系统缺氧初期吸磷效果的变差: 缺氧段存在外碳源, 因外碳源抢先利用硝酸盐进行了反硝化反应, 抑制了吸磷作用, 致使缺氧反应初期反硝化速率较高, 而吸磷速率偏低. 从图 3(b) 还可发现, 初始 COD 浓度为 300 mg/L 的系统在反应至 270 min 时, 硝态氮浓度趋近于 0, 此时可观察到该系统的 PO_4^{3-} -P 浓度曲线在缺氧反应后期有上升趋势, 这主要是聚磷菌发生了内源放磷反应引起的^[4].

2.2.2 缺氧段有机碳源浓度的影响

为进一步探讨碳源浓度对缺氧吸磷的影响, 设计了另一方案. 取终沉池沉淀污泥均分为 3 份置于 SBR 中, 在厌氧反应初期投加相同 NaAc 和 K_2HPO_4 使 3 系统初始 COD 浓度都维持在 150 mg/L 左右, PO_4^{3-} -P 浓度为 5 mg/L, MLSS 控制在 3100 mg/L 左右; 厌氧反应 3h 后, 一次投加硝态氮浓度至 65 mg/L 左右, 与此同时向其中 2 个 SBR 中投加 NaAc 使 COD 值分别增加 60 mg/L 和 120 mg/L, 剩余一个 SBR 不投加碳源, 缺氧反应 4h 考察反硝化吸磷状况. 图 4 显示了缺氧段不同 COD 浓度对缺氧吸磷的影响. 可看出, 在厌氧段投加碳源量相同的条件下, 3 个系统的放磷速率及放磷总量很相近 (见图 4b), 且在厌氧反应 150 min 以后, 系统中的有机碳源基本被消耗完全 ($\text{COD} \leq 20$ mg/L), 此时 3 系统中 PO_4^{3-} -P 浓度都已经达到 42 mg/L 左右. 在随后的缺氧吸磷阶段, 由于 3 个系统初始有机物浓度不同, 致使初始反硝化率和吸磷率有较大的差别: 缺氧段初始 COD 浓度由低到高的 3 个系统在缺氧反

应前 30 min 的单位污泥的吸磷速率分别为 15.34、9.24 和 4.30 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$;反硝化率分别为 10.65、11.68 和 14.8 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$.以上结果直观地反映出缺氧段有机碳源对缺氧吸磷产生的抑制作用,同时对比试验也进一步说明,缺氧段外碳源浓度越高,缺氧吸磷受到的抑制作用越大,吸磷效率相应越低.但另一方面,由于缺氧段初始硝态氮浓度较高

(65 mg/L),虽然在缺氧反应初期吸磷作用受到一定程度的抑制,但随着反应时间的延续,待系统中新投加的碳源被反硝化消耗完以后,DNPAOs 最终还是能将系统中的磷吸收完全.从图 4 可以看出,缺氧段投加 COD 浓度为 120 mg/L 的系统在缺氧反应后期,当有机碳源和硝态氮都趋近 0 时,也发生了内源放磷反应.

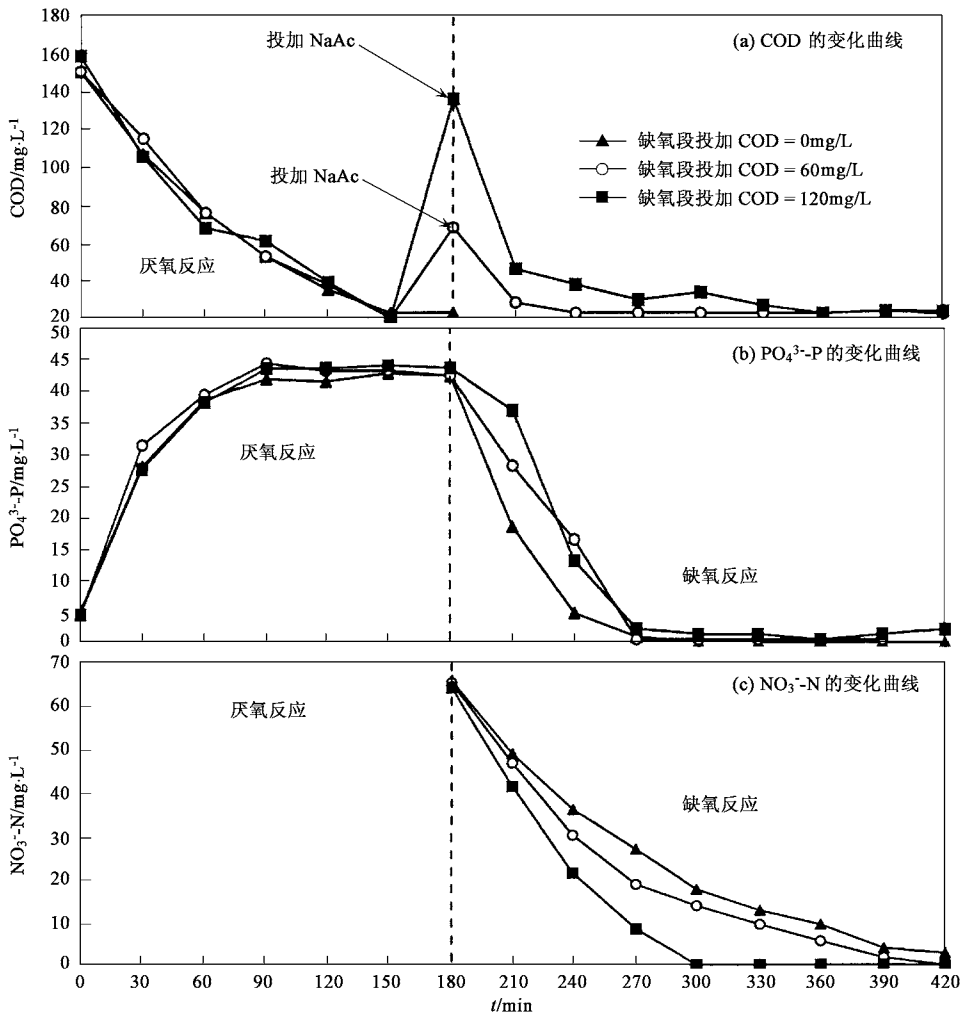


图 4 缺氧段不同 COD 浓度的影响

Fig. 4 Effect of COD concentration added in anoxic phase on denitrifying dephosphorus removal

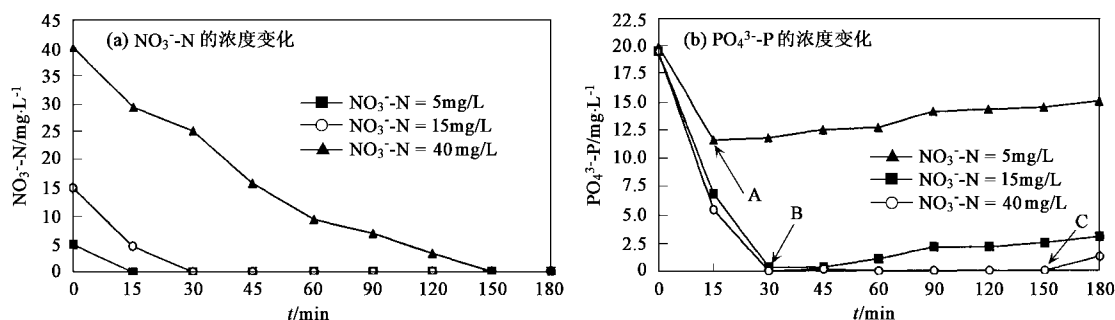
以上试验从另一个角度验证了前述厌氧段有机碳源浓度对反硝化吸磷影响的试验结果,即如厌氧段有机碳源不能被吸收完全,使得缺氧段反应初期碳源和硝态氮共存,会对吸磷作用造成一定的负面影响,影响程度的大小不仅与剩余的有机碳源浓度有关,还与缺氧段投加的硝态氮浓度有关.如果剩余的有机碳源浓度不高,而缺氧段提供的硝态氮浓度足够高(电子受体量充足),系统的缺氧吸磷效果受到的影响较小;反之,可能影响程度很大.因此在工程实践中,应合理控制厌氧段有机碳源浓度,以避免

其未反应完全而对后续的缺氧吸磷产生抑制作用.

2.3 硝态氮浓度对缺氧吸磷的影响

取厌氧反应后中沉池沉淀污泥(此时聚磷污泥体内已贮存充足的 PHB),用清水清洗 2 遍,均分成 3 份投入到 SBR 中,同时迅速加入配水,系统初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度控制在 20 mg/L 左右,MLSS 为 4410 mg/L .然后投加不等量的 KNO_3 ,使 3 个系统的硝态氮浓度分别为 5 mg/L 、15 mg/L 和 40 mg/L ,搅拌反应 3 h.

图 5 是 3 个系统的缺氧吸磷结果.在反应前

图 5 不同 NO_3^- -N 浓度对缺氧吸磷的影响Fig. 5 Effect of different NO_3^- -N concentration on phosphate uptake under anoxic condition

15 min, 反硝化吸磷的速度很快, 随着系统中硝态氮的减少, 磷的浓度也呈线性急剧下降. 如图 5a 和 5b 所示, 初始 NO_3^- -N 浓度分别为 5、15 和 40 mg/L 的 3 个体系在前 15 min 内单位污泥吸磷速率分别为 7.55、11.5 和 12.63 mg / (g·h); 反硝化速率分别为 4.54、9.54 和 9.81 mg / (g·h). 由以上试验结果的对比分析可以看出, 初期硝态氮浓度越高, 缺氧吸磷和反硝化的速率越大. 图 5b 显示, 初始 NO_3^- -N 浓度为 5 mg/L 的系统反应至 15 min 时, NO_3^- -N 被消耗完全, 吸磷反应趋于停止, PO_4^{3-} -P 浓度达到极小值 (11.62 mg/L), 系统由缺氧环境转为厌氧环境, 此时磷酸盐曲线出现了转折点, 即出现由内源呼吸引起的二次放磷. 而其它 2 个系统待缺氧反应至 30 min 时, PO_4^{3-} -P 接近 0 mg/L, 此时初始 NO_3^- -N 浓度为 15 mg/L 的系统, NO_3^- -N 已耗尽, 随着反应的继续进行, 也出现内源放磷现象. 而初始 NO_3^- -N 浓度为 40 mg/L 的系统, 在反应 30 min ~ 120 min 之间磷浓度维持在一个零平台区, 此时反硝化反应并未停止 (内源反硝化), 至 120 min 后底物中不再含有硝态氮, 该系统也进入一个内源呼吸放磷阶段. 以上结果说明, 在无外碳源的前提下, 底物中是否含有硝态氮, 将决定反硝化聚磷菌是吸磷还是放磷, 且随着初始硝态氮浓度的提高, 系统由吸磷反应变为放磷反应这个转折点的 (如图 6b 中所标出的点 A、B 和 C) 出现时间将向后延迟.

3 结论

(1) ORP 可作为厌氧放磷的指示性控制参数, 在缺氧吸磷过程可预示反硝化的反应程度, 但是无法作为反硝化吸磷过程的控制参数.

(2) 反硝化除磷过程中, 厌氧段 COD 浓度从 100 mg/L 提高到 300 mg/L 时, DNPAOs 放磷越充分, 缺氧段反硝化和吸磷速率越大; 但碳源浓度高达

300 mg/L 以上时, 未反应完全的有机物残留于缺氧段对缺氧吸磷产生抑制作用, 这类似于在缺氧段外加了碳源, 且外碳源 COD 浓度从 0 mg/L 提高到 120 mg/L 时, 所产生的抑制作用随之增大. 主要原因是外碳源可优先支持反硝化而不进行吸磷, 随着缺氧段外碳源浓度的增高, 反硝化速率变大, 而吸磷速率反而减小. 因此, 在工程实践中, 要合理控制厌氧段的碳源浓度, 避免碳源因厌氧段反应不彻底残留于缺氧反应阶段, 而对后续反硝化吸磷产生抑制作用.

(3) 控制缺氧段初始硝态氮浓度为 5、15 和 40 mg/L 3 个水平的对比试验可发现, 缺氧反应的初始硝态氮浓度越高, 反应初期的反硝化和吸磷速率越大; 当硝态氮耗尽以后, 系统的磷变化曲线出现一个由吸磷转为放磷的转折点, 且随着初始外加硝态氮浓度的增高, 这个转折点出现的时间向后延迟.

参考文献:

- [1] Kuba T, M C M Van Loosdrecht, *et al.* Phosphorus Removal From Wastewater By Anaerobic-anoxic Sequencing Batch Reactor [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1993, 27(5~6): 241~252.
- [2] Bortone G, *et al.* Anoxic Phosphate Uptake in The Dephanox Process [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, 4~5(40): 177~180.
- [3] Georg Schon, Susanne Geywitz, Frank Mertens. Influence of Dissolved Oxygen and oxidation-reduction potential on Phosphorus Release and Uptake by Activated Sludge from Sewage Plants with Enhanced Biological Phosphorus Removal [J]. *Wat. Res.*, 1993, 27(3): 349~354.
- [4] 王亚宜, 彭永臻, 王淑莹, 等. 反硝化除磷理论、工艺及影响因素 [J]. *中国给水排水*, 2003, 19(1): 33~36.
- [5] 阮文权, 邹华, 陈坚. 乙酸钠为碳源时进水 COD 和总磷对生物除磷的影响 [J]. *环境科学*, 2002, 3(23): 49~52.
- [6] Kuba T, M C M Van Loosdrecht, *et al.* Biological Dephosphatation by Activated Sludge Under Denitrifying Conditions: pH Influence and Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in A Full-Scale Waste Water Treatment Plant [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, 36(12): 75~82.