

SBR 工艺中反硝化除磷特性研究

张超¹, 吕锡武²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点试验室, 上海 200092; 2. 东南大学能源与环境学院, 南京 210096)

摘要:在 NO_3^- -N/COD 为 0.04、0.095、0.125 和 0.27 条件下, 采用 SBR 反应器研究了反硝化除磷的特性. 试验表明, 污染物与控制参数(pH、ORP、DO)具有良好的相关性. 在搅拌阶段, ORP 可以指示是否发生了反硝化聚磷反应; 在好氧阶段, 上述 3 个参数都可以监测 TN 浓度的低谷(NAS point), 但是 pH 最为灵敏. 在 NAS point 排放上清液, 能提高反应器的效率和出水水质. 在反硝化聚磷的过程中, 反硝化聚磷菌(DPBs)首先快速将 NO_3^- -N 转化为某种中间产物, 然后再将该产物逐渐转化为 N_2 . 有机碳源对 DPBs 的除磷能力有较大影响, 当 NO_3^- -N/COD 大于 0.095 时, 随着比值的升高, DPBs 除磷能力增强. 结果表明, 为取得良好的反硝化除磷效果, NO_3^- -N/COD 应不低于 0.125.

关键词:反硝化除磷; 控制参数; 氮谷; NO_3^- -N/COD; 除磷能力

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2259-05

Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by Sequencing Batch Reactor

ZHANG Chao¹, LÜ Xi-wu²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The characteristics of denitrifying phosphorus removal were studied in a laboratory sequencing batch reactor (SBR) at NO_3^- -N to COD ratio (NO_3^- -N/COD) of 0.04, 0.095, 0.125 and 0.27, respectively. Experiments showed that the transformations of pollutants correlated well to control parameters (i. e. pH, ORP and DO). In blending phase, the reaction of denitrifying phosphorus removal could be indicated by ORP, and in oxidation phase a valley concentration of TN called NAS point could be monitored by all the three parameters, among which pH was the most sensitive parameter. Both reactor efficiency and effluent quality would be improved when supernatant was discharged at NAS point. In denitrifying phosphorus removal process, NO_3^- -N was quickly transformed into intermediate products firstly and then gradually into N_2 by denitrifying P-bacteria (DPBs). Carbon source had a significant influence on phosphorus removal capability of DPBs. When NO_3^- -N/COD ratio was higher than 0.095, phosphorus removal capability of DPBs enhanced with the increase of the ratio. Results indicated that NO_3^- -N/COD ratio should not be lower than 0.125 for a favorable denitrifying phosphorus removal effect.

Key words: denitrifying phosphorus removal; control parameters; nitrogen valley; NO_3^- -N/COD; phosphorus removal capability

在传统的脱氮除磷工艺中, 由于除磷菌和反硝化菌存在碳源上的矛盾, 提高除磷效率往往伴随着脱氮效率的下降. 近年来, 研究人员^[1,2]发现具有反硝化功能的聚磷菌, 统称为反硝化聚磷菌(denitrifying P-bacteria, DPBs), 并开发了多种反硝化除磷工艺^[3-6]. DPBs 在缺氧条件下能够以硝酸盐代替溶解氧作为电子受体, 把硝酸盐还原成 N_2 或氮化物并超量聚磷, 将反硝化与除磷这 2 个需要碳源的过程合二为一, 避免了反硝化菌与聚磷菌对碳源的争夺.

NO_3^- -N 和有机碳源作为 DPBs 的电子受体和电子给体, 对 DPBs 的反硝化除磷能力有着重要影响. 在传统的 SBR 工艺中, DO (dissolved oxygen)、pH、ORP (oxidation-reduction potential) 作为反应器的在线控制参数, 已经逐渐过渡到应用阶段^[7-9], 但是对于以 DPBs 为主的 SBR 脱氮除磷系统的控制参数研究

仍然不多^[10]. 本试验通过不同比例的 NO_3^- -N/COD, 来研究控制参数与反硝化聚磷的关系, 以及 NO_3^- -N 和有机碳源对反硝化聚磷的影响.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验用污泥来自于实验室具有良好反硝化除磷性能的一体化反应器^[11]. 从该一体化工艺的沉淀池取适量污泥, 并加入一定量的沉淀池出水配成泥水混合液 12 L, 放置于有效容积为 18 L 的 SBR 反应器中(搅拌 2.5 h/好氧 2.5 h/静置 1 h/排水), 在搅拌阶段开始时瞬间进水 6 L, 进水后污泥浓度 3 300 mg/L 左右. 试验装置如图 1 所示.

收稿日期: 2006-10-11; 修订日期: 2007-01-04

基金项目: 江苏省科技厅重大科技攻关项目(BE2001035)

作者简介: 张超(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水生物处理与污泥资源化, E-mail: zhangchao_seu@163.com

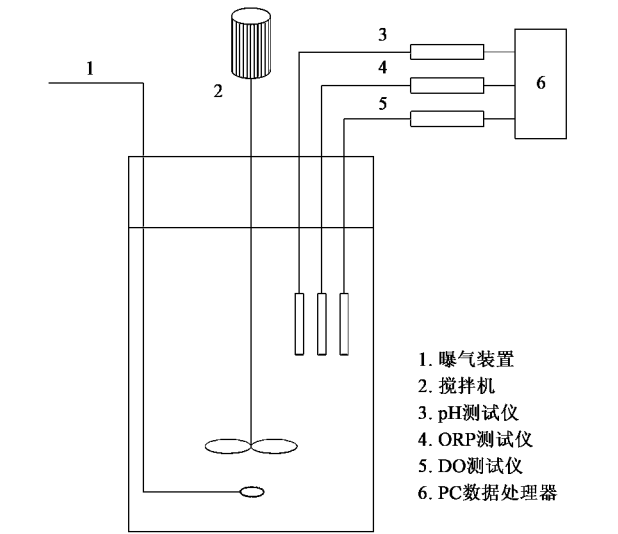


图 1 试验装置示意
Fig.1 Schematic diagram of SBR system

1.2 进水水质

试验期间水温 $28^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. 首先进行反硝化聚磷试验(即试验 I), 初步考察 NO_3^- -N、TP、pH、ORP、DO 变化规律及污染物浓度和控制参数的关系. 在试验 I 的基础上, 设计试验 II, 并在好氧阶段采用 pH、ORP 在线控制曝气时间, 深入研究反硝化聚磷的规律.

试验采用人工配水, 先向反应器中投加一定量的 KNO_3 溶液模拟泥水混合液中剩余的 NO_3^- -N, 搅拌均匀后投加由 NH_4Cl 、 KH_2HPO_4 、白糖以及微量元素配制的进水. 各次进水水质见表 1.

表 1 进水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$						
Table 1 Characteristics of influent/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$						
项目	NH_4^+ -N	TN	TP	COD	进水前 SBR	进水后 SBR 中
					中 NO_3^- -N	NO_3^- -N/COD
试验 I	23.4	24.2	3.57	210.6	13.25	0.125
试验 II -A	36.8	37.2	6.07	318.5	5.78	0.04
试验 II -B	35.4	36.8	6.11	309.3	14.55	0.095
试验 II -C	36.3	37.4	6.30	109.4	14.93	0.27

1.3 分析监测项目与方法

NH_4^+ -N: 纳氏试剂光度法; TN: 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法; NO_2^- -N: N -(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^- -N: 紫外分光光度法; TP: 钼酸铵分光光度法; COD: 重铬酸钾法; DO: 溶解氧测定仪 (DO-24P 型); ORP: 氧化还原电位仪 (HM-21P 型); pH: pH 计 (HM-21P 型).

2 结果与讨论

2.1 试验 I 结果分析

2.1.1 试验 I 中污染物变化规律分析

由图 2 可以看出, 在搅拌段的 0~5 min 迅速发生反硝化聚磷反应, NO_3^- -N 浓度迅速下降到 0.51 mg/L , 而后 NO_3^- -N 和 TN 基本恒定. 这与目前的一些研究结论不同, 在已有的反硝化聚磷工艺中, NO_3^- -N 下降的很慢, 几乎持续整个缺氧过程^[12~14]. 吸磷速率由 $v = 0.03 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ (0~120 min) 降低为 $v = 0.016 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ (120~150 min), 到搅拌阶段结束时 TP 浓度下降到 1.93 mg/L .

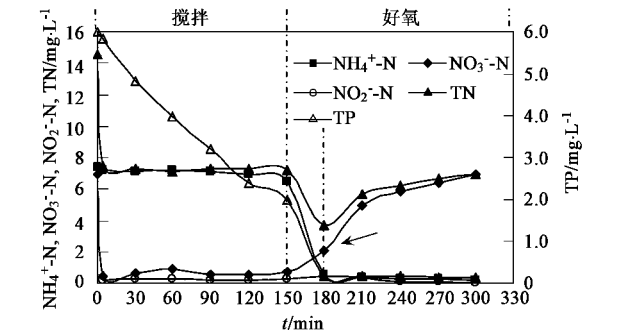


图 2 试验 I 中各污染物浓度变化趋势
Fig.2 Variation of pollutants in experiment I

搅拌 5 min 以后 TN 几乎全部由 NH_4^+ -N 组成, 并且浓度不再发生变化. 但是 NO_3^- -N 基本消失时 (第 5 min) 并没有观察到有气体逸出, 直到第 20 min 后才开始有气体逸出, 逸出过程持续到搅拌结束. 对该搅拌阶段所取泥水混合液水样采用 2 种方法的分析, 一种是直接取静止沉淀后的上清液检测, 另一种是剧烈搅拌后再取上清液检测, 结果表明 2 种方法检出的 NO_3^- -N 浓度基本相同, NO_2^- -N 接近于零, 这说明 NO_3^- -N 既没有转化为 NO_2^- -N, 也没有被吸附在污泥的表面. 据此推测刚进入搅拌段时, DPBs 不能立即将 NO_3^- -N 直接还原为 N_2 , 而是快速将 NO_3^- -N 转化为某种中间产物暂时储存在细胞中, 然后再以此中间产物代替 O_2 作为电子受体聚磷, 同时还还原中间产物并释放 N_2 .

进入好氧阶段, NH_4^+ -N 在 30 min 内迅速降低到 0.51 mg/L ; 但是 NO_3^- -N 上升缓慢, 直到 1 h 后, 其浓度才基本恒定. TN 先进入一个低谷, 然后快速上升, 达到与 NO_3^- -N 相当的水平. Charpentier 等曾在传统的脱氮工艺中发现了该现象^[15,16], 并将这个 TN 浓

度最低的点称为 nitrogen activated sludge point(NAS point)本研究将该低谷称为“Nitrogen Valley”.在有回流的脱氮除磷工艺中,如果在该点回流泥水混合液,由于 NO_3^- -N的浓度很低,回流液不会影响厌氧区磷的释放.由于在 NH_4^+ -N硝化之前有机物已经被完全降解^[11],而且吸磷速度很快(好氧 30 min 后为浓度仅为 0.16 mg/L),所以如果在该点排放上清液,出水水质有望达到最好.

2.1.2 ORP、DO 和 pH 变化规律分析

(1)ORP 变化规律分析 在常规反硝化过程中 ORP 的典型变化是首先缓慢下降(开始反硝化),然后出现拐点(反硝化完成),接着大幅下降^[17].但是本试验中 ORP 下降到 1 个低谷之后(0~5 min),有 1 个快速上升期(5~25 min),接着出现 1 个平台期.与 ORP 对应, NO_3^- -N 在 0~5 min 被迅速吸收,这段时间反硝化聚磷菌可能使 NO_3^- -N 快速转化为某种中间产物,而不像传统的反硝化菌逐渐还原 NO_3^- -N.在几乎整个搅拌阶段,ORP 或出现平台、或表现为上升,表明 DPBs 的反硝化与传统的反硝化有所不同(图 2).

Charpentier 等^[15]在传统的厌氧/好氧除磷工艺中发现当 ORP 下降时磷浓度上升(厌氧区),ORP 上升时磷浓度下降(好氧区).但是 DPBs 系统缺氧搅拌段与传统厌氧/好氧除磷工艺好氧段类似,当 ORP 上升或出现平台期时,TP 浓度下降.又由于 NO_3^- -N 被快速吸收,不存在传统反硝化导致的 ORP 下降,因此可以利用 ORP 监测搅拌段 TP 浓度的变化.

好氧阶段 DPBs 系统与传统硝化系统相似^[8,18,19],ORP 也出现 3 个特征点:A 点表明 COD 基本降解完毕,系统进入硝化反应;B 点说明 NH_4^+ -N 基本消失,大部分磷已经被吸收;C 点表明系统硝化基本完成,也标志着 SBR 的好氧硝化可以到此结束.B 点与 NAS point 对应,可以用 ORP 来控制硝化和曝气程度.

(2)DO 和 pH 变化规律分析 在搅拌阶段,DO 浓度很低,对反硝化和磷的释放或吸收没有指示作用.好氧条件下 DO 也出现与 ORP 意义相同的 3 个特征点,这与彭永臻等的研究结果一致^[18].

好氧阶段的 pH 与 TN 曲线相似,都出现 1 个低谷. NH_4^+ -N 硝化时产生碱度,pH 下降;当 NH_4^+ -N 消失、 NO_3^- -N 迅速增加时,pH 由下降转为上升;特征点 B 与 NAS point 对应,都位于曲线的谷底.B 点出现后约 30 min,硝化基本完成.由于① ORP、DO 由一

个平台期过渡到另一个平台期时,在某些情况下表现的不明显^[19];② pH 曲线与 TN 曲线相似;③ pH 由下降转变为上升时, $d\text{pH}/dt$ 由负值转变为正值,在程序语言中更易识别;因此在好氧段,与 ORP、DO 相比,pH 是更灵敏的控制参数.

2.2 试验 II 结果分析

为了考察 NO_3^- -N/COD 对反硝化聚磷的影响,验证 2.1.1 中关于 NO_3^- -N 的推测以及 ORP 与 TP 变化的关系,进行了试验 II.本组试验好氧阶段的运行时间采用 pH 值在线控制,即从 pH 由下降转为上升的那刻(图 3 中 B 点)算起,再运行 30 min 完成硝化反应,结束曝气.结果如图 4~图 6 所示.

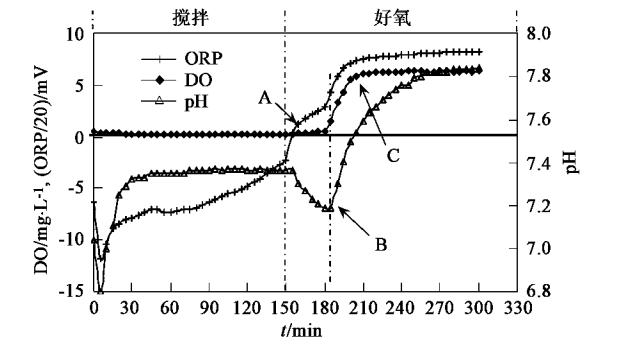


图 3 试验 I 中 pH、ORP、DO 变化曲线
Fig.3 Variation of pH, ORP and DO in experiment I

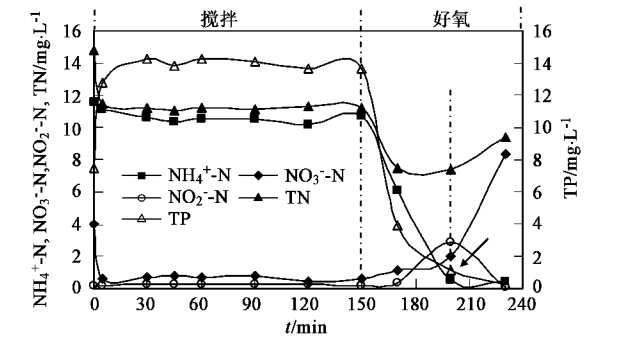


图 4 试验 II -A 中各污染物浓度变化趋势
Fig.4 Variation of pollutants in experiment II -A

从图 4 可知,当 NO_3^- -N/COD 为 0.04 时,有机物充足,系统不再发生反硝化聚磷,相反,聚磷菌吸收混合液中的有机质,快速释磷,至第 30 min,释磷基本结束,然后进入 1 个平台期.由于 ORP 上升时磷浓度下降,ORP 下降时磷浓度上升^[15],但在试验 II -B 中 ORP 下降并没有伴随磷浓度的升高,说明生物已经达到最大释磷.试验期间,进水后立即发现有气泡逸出,60 min 后基本无气泡.上述现象表明,当

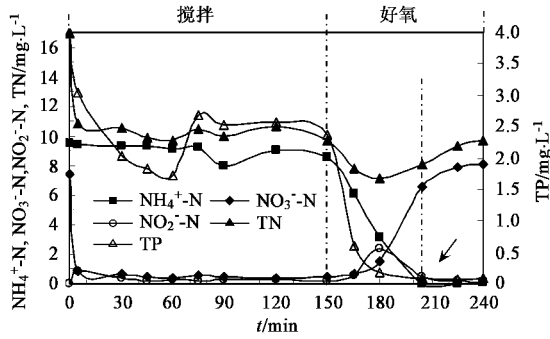


图 5 试验 II-B 中各污染物浓度变化趋势

Fig.5 Variation of pollutants in experiment II-B

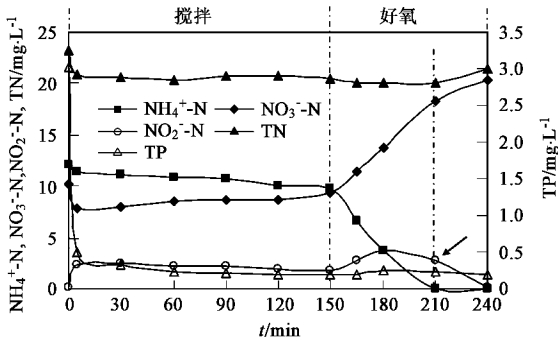


图 6 试验 II-C 中各污染物浓度变化趋势

Fig.6 Variation of pollutants in experiment II-C

污水中 NO_3^- -N 浓度较低、有机物充分时,不发生反硝化聚磷。

由图 5 可以看出,当 NO_3^- -N/COD 为 0.095 时,刚进入搅拌阶段即出现聚磷,但此时并无气泡逸出。第 60 min SBR 反应器有大量气泡产生,说明第 60 min 开始发生反硝化,而这时的 NO_3^- -N 浓度很低,只有 0.50 mg/L 左右,说明虽然一开始 DPBs 能快速吸收大量的 NO_3^- -N,但并不能立即将 NO_3^- -N 转化为 N_2 ,这与 2.1.1 中的推测相符合。由于有机物浓度相对较高,虽然 DPBs 在 0 ~ 60 min 反硝化去除了约 60% 的磷,但是在剩余有机物的作用下,缺氧后期 DPBs 发生内源释磷,TP 浓度由 1.71 mg/L 上升到 2.69 mg/L。

由图 6 可以看出,当 NO_3^- -N/COD 为 0.27 时,在搅拌阶段,DPBs 快速聚磷并转化 NO_3^- -N,5 min 内 TP 从 3.12 mg/L 降低到 0.51 mg/L,1 h 后混合液中磷的浓度为 0.21 mg/L;第 5 min 后 NO_3^- -N 浓度也不再降低,第 15 min 后 SBR 中开始有气泡逸出。由于 NO_3^- -N/COD 比值较大,DPBs 在将部分 NO_3^- -N 转化为 N_2 时已将有机物消耗完毕,没有发生释磷。

2.3 试验 I、II 综合讨论

由图 7 可知,当系统不发生反硝化聚磷时 (NO_3^- -N/COD = 0.04),ORP 在整个搅拌阶段均下降。当比值为 0.095 时,0 ~ 60 min 之内发生了反硝化聚磷反应,此时 ORP 曲线略有上升;第 60 min 后,发生了内源释磷,TP 浓度上升,对应 ORP 曲线下降。当比值为 0.27 时,ORP 先下降再上升,这是因为与试验 A、B 相比,试验 C 在进水之前的 ORP 过高(试验 A、B 为 -90 mV 左右,C 则高达 44 mV),进水的低 ORP 导致系统的 ORP 快速下降,但是 30 min 后,ORP 开始回升。如果以 A、B 中的 -90 mV 为起点,可以发现,在整个搅拌阶段 C 中的 ORP 将持续上升。由试验 I 和试验 II 可知,当富含 DPBs 的脱氮除磷系统发生反硝化除磷时,系统的 ORP 将上升或出现 1 个平台期;当不发生反硝化除磷或反硝化除磷结束时,系统的 ORP 将会下降,即 ORP 上升或不变,聚磷;ORP 下降,释磷。所以,ORP 可以作为反硝化除磷系统搅拌阶段的时间控制参数。

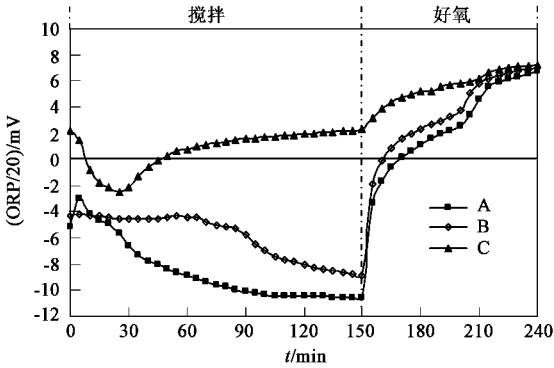


图 7 试验 II-A、B、C 中 ORP 曲线

Fig.7 Variation of ORP in experiments II-A, B and C

对比 4 种 NO_3^- -N/COD 比例下的反硝化聚磷程度可以发现,当比值为 0.04 时,不发生反硝化聚磷;比值为 0.095 时,先反硝化聚磷然后释磷;比值为 0.125 时,在整个搅拌阶段吸磷,但是搅拌后期聚磷速度下降;当比值为 0.27 时,DPBs 在 5 min 之内完成聚磷,且 TP 浓度低于 0.20 mg/L。传统的除磷理论认为,有机物浓度充分,有利于聚磷菌吸磷。然而本试验中,比值为 0.27、0.125 和 0.095 的 3 种条件下 NO_3^- -N 浓度基本相同,但是除磷效果相差很大,随着有机物浓度的升高,吸磷效率降低,这说明要达到较好的反硝化除磷效果,应适当控制搅拌阶段有机碳源的浓度。在本试验中, NO_3^- -N/COD 应不低于 0.125。

另外,与一些报道不同^[20],本试验发现搅拌阶段 NO_3^- -N 的消耗几乎是瞬间完成的,但是其消失后 15~50 min 才有气体逸出,而且从 NO_3^- -N 消失到没有 N_2 逸出的这段时间内,上清液中没有出现亚硝氮的积累,TN 与 NH_4^+ -N 浓度也基本相同,可以推断由 NO_3^- -N 转化成的中间产物应该储存在细胞中.吸磷反应与 NO_3^- -N 消失过程并不同步,在 NO_3^- -N/COD 适中(如 0.125)的条件下,吸磷过程将持续整个搅拌阶段.

由图 2~图 5 可以看出,好氧阶段中在氨氮消失的时刻,TN 曲线都会出现 1 个低谷,此时好氧吸磷也已经完毕,TP 浓度低于 0.3 mg/L,利用 pH 对好氧段时间在线控制,可减少曝气时间,提高反应器的效率和出水水质.

3 结论

(1)污染物变化与 pH、ORP、DO 具有较好的相关性.在搅拌阶段,ORP 能指示是否发生了反硝化聚磷反应以及反硝化聚磷的程度;在好氧阶段 TN 浓度出现 1 个低谷,pH、ORP、DO 均可指示 TN 浓度出现最低的时间(NAS point),但是 pH 最灵敏.在 NAS point 排放上清液,出水水质最好.

(2) NO_3^- -N 的消失与聚磷的过程不同步. NO_3^- -N 的消失在瞬间完成,而反硝化和聚磷则需要一个过程,反硝化聚磷菌先把转化为某种中间产物储存在细胞中,然后再将该中间产物还原为 N_2 .

(3)当 NO_3^- -N/COD 为 0.04 时不发生反硝化聚磷反应;当 NO_3^- -N/COD 大于 0.095 时,聚磷能力随着该比值的增大而增强.有机碳源过高,会影响 DPBs 的聚磷能力,为保持良好的除磷效果,应适当控制有机碳源的浓度,建议 NO_3^- -N/COD 不低于 0.125.

参考文献:

[1] Baker P S, Dold P L. Denitrification behavior in biological excess phosphorus removal activated sludge system [J]. Water Res, 1996, 30(4): 769~780.

[2] Kuba T, van Loosdrecht M C M, Brandse F A, *et al.* Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants [J]. Water Res, 1997, 31(4): 777~786.

[3] 彭永臻,王亚宜,顾国维,等.连续流双污泥系统反硝化除

磷脱氮特性[J]. 同济大学学报, 2004, 32(7): 933~938.

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

[5] Kuba T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. Water Res, 1996, 30(7): 1702~1710.

[6] 罗宁,罗固源,吉方英,等.新型双泥生物反硝化除磷脱氮系统中微生物的组成[J]. 给水排水, 2003, 29(8): 33~35.

[7] Kim J H, Chen N, Kishida N, *et al.* Integrated real-time control strategy for nitrogen removal in swine wastewater treatment using sequencing batch reactors [J]. Water Res, 2004, 38(14-15): 3340~3348.

[8] Yu R F, Liaw S L, Chang C N, *et al.* Monitoring and control using on-line ORP on the continuous-flow activated sludge batch reactor system [J]. Water Sci Technol, 1997, 35(1): 57~66.

[9] Yu R F, Liaw S L, Chang C N. Applying real-time control to enhance the performance of nitrogen removal in the continuous-flow SBR system [J]. Water Sci Technol, 1998, 38(3): 271~280.

[10] 王亚宜,彭永臻,王淑莹,等.碳源和硝态氮浓度对反硝化聚磷的影响及 ORP 的变化规律[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 54~58.

[11] 张超.多点交替进水五箱一体化脱氮除磷工艺的特性及机理研究[D]. 南京:东南大学, 2006. 28~42.

[12] 王亚宜,王淑莹,彭永臻,等.污水有机碳源特征及温度对反硝化聚磷的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 186~192.

[13] 李相昆,张杰,黄荣新,等.反硝化聚磷菌的脱氮除磷特性研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(3): 35~39.

[14] 杨永哲,林燕,袁林江,等.反硝化聚磷的诱导效果试验[J]. 中国给水排水, 2003, 19(3): 8~10.

[15] Charpentier J, Martin G, Wacheux H, *et al.* ORP regulation and activated sludge: 15 years of experience [J]. Water Sci Technol, 1998, 38(3): 197~208.

[16] Charpentier J, Martin G. New approach to oxygen requirement for low-load activated sludge [J]. Water Res, 1996, 30(10): 2347~2356.

[17] 高景峰,彭永臻,王淑莹. SBR 法反硝化模糊控制参数 pH 和 ORP 的变化规律[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 39~44.

[18] 曾薇,彭永臻,王淑莹.以 DO/ORP/pH 作为两段 SBR 工艺的实时控制参数[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 252~256.

[19] Heduit A, Thevenot D R. Relation between redox potential and oxygen levels in activated sludge reactor [J]. Water Sci Technol, 1989, 21: 947~956.

[20] 袁林江,张小玲,韩玮,等.同步反硝化聚磷的试验研究[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 92~96.