

厌氧-缺氧下反硝化除磷对低碳污水的处理性能研究

张耀斌, 邢亚彬, 荆彦文, 全燮

(大连理工大学环境科学与工程系, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 采用厌氧-缺氧条件运行的序批式移动床生物膜反应器, 考察了 NO_3^- -N进水浓度及其投加方式对低碳废水(COD = 200 mg/L)反硝化除磷的影响。驯化后, 反硝化聚磷菌(DPB)在总聚磷菌的份额从15.7%增长到71.3%, 富集了DPB。 NO_3^- -N的浓度对处理有较大影响。在 NO_3^- -N为30 mg/L(即C/N = 6.7:1)时, COD、 PO_4^{3-} -P和 NO_3^- -N的去除率分别为97.8%、82.0%和81.2%, 实现低碳污水的高效处理。 NO_3^- -N较低或较高浓度(20 mg/L和40 mg/L)时, 缺氧段吸磷不充分, PHB由厌氧开始时的2.2 mg/g左右分别积累至5.1 mg/g和3.5 mg/g, 影响下一周期磷的释放。1次投加、2次投加和连续流加 NO_3^- -N, 除对缺氧初期的反硝化吸磷速率有影响外, 对反硝化除磷的效率影响不明显。

关键词: 反硝化聚磷菌; 反硝化除磷; 低碳污水; 序批式移动床生物膜反应器

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2360-05

Treatment of Wastewater with Low Carbon Source Using Denitrifying Phosphorus Under Anaerobic-Anoxic Conditions

ZHANG Yao-bin, XING Ya-bin, JING Yan-wen, QUAN Xie

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of influent nitrate concentration and its adding modes on denitrifying phosphorus removal in a wastewater with low carbon (COD = 200 mg/L) using a sequencing batch moving bed biofilm reactor (SBMBBR) operated under anaerobic-anoxic conditions was investigated. After the domestication, the percentage of denitrifying phosphorus removing bacteria (DPB) in all phosphorus removing bacteria (PB) increased from 15.7% to 71.3%, indicating that DPB was enriched. Concentration of the influent nitrate had a significant effect on the treatment. At the influent nitrate concentration of 30 mg/L, i. e., C/N = 6.7:1, COD, PO_4^{3-} -P and NO_3^- -N removal increased to 97.8%, 82.0% and 81.2%, respectively, showing an efficient treatment under this low carbon. When the influent nitrate was less or more (20 and 40 mg/L), phosphorous uptake observed was insufficient in the anoxic stage, and poly- β -hydroxybutyrate (PHB) increased from 2.2 mg/g MLSS in the initial anaerobic stage to 5.1 mg/g MLSS and 3.5 mg/g MLSS, respectively, affecting phosphorous release in the next period. Adding nitrate in one time, two times or continuous mode had little effect on the denitrifying phosphorus removal, but affected the removal rate in the initial anoxic stage.

Key words: denitrifying phosphorus removing bacteria; denitrifying phosphorus removal; wastewater with low carbon source; sequencing batch moving bed biofilm reactor

作为一种新型的高效低能耗的生物脱氮除磷技术,反硝化除磷技术是近年来水处理研究领域的一个热点。反硝化除磷技术主要利用反硝化聚磷菌(denitrifying phosphorus removing bacteria, DPB)在缺氧条件下,以硝酸盐代替氧气为电子受体,将反硝化脱氮和过量吸磷2个独立过程合二为一、一碳两用,能有效地解决传统工艺中出现的泥龄、碳源、硝化和反硝化、释磷和吸磷之间的矛盾,而且还具有节省曝气量、减小污泥产量的优点^[1~3]。它可以较好地解决因碳源偏低,碳、氮、磷比例失调,而难以实现高效脱氮除磷的城市污水的处理问题^[4]。

目前,在反硝化除磷研究上,大多数研究者采用活性污泥先通过A/O模式富集聚磷菌,再通过A/A方式选择反硝化聚磷菌。在反硝化除磷性能强化后,

开展相关影响因素的研究。该方面的研究主要集中在碳源、硝酸盐、亚硝酸盐、pH值和温度上^[5~8]。硝酸盐作为反硝化除磷的必备条件,其浓度和投加方式都会对反硝化除磷的效果产生一定的影响。

研究表明,在厌氧条件下,反硝化聚磷菌利用短链挥发性脂肪酸,通过主动运输吸收脂肪酸并合成储存聚- β -羟基烷酸盐,作为除磷的能量来源。其中,聚- β -羟基烷酸盐的化学组成取决于碳源,若以乙酸盐为碳源,则生成聚- β -羟基丁酸盐(poly- β -hydroxybutyrate, PHB)。一般认为,PHB的生成量关

收稿日期:2009-11-27;修订日期:2010-01-11

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)重点项目(2009AA06380);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07208-004)

作者简介:张耀斌(1971~),男,副教授,博士,主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: zhangyb@dlut.edu.cn

系到厌氧释磷量的大小,碳源在厌氧段转化为 PHB 的量越多,则缺氧或好氧段能提供的能量越多,吸磷量越大^[9,10].因此,可以通过研究 PHB 在反应过程中的变化,来考察反硝化除磷的效果.本研究在序批式移动床生物膜反应器(sequencing batch moving bed biofilm reactor,SBMBBR)中,考察厌氧-缺氧下反硝化除磷作用对低碳废水的脱碳、除氮、除磷的效果,以为低碳城市污水的低耗高效运行提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置与水质

实验用反应器由有机玻璃管制成(φ110 mm × 300 mm),[⊥] 效容积为 2 L.在反应器壁上沿垂直方向设置溢流口、取样口、排水排泥口;底部沿反应器壁装有微孔曝气砂头,采用转子流量计控制鼓风机曝气(缺氧:0.1 L/min;厌氧:0 L/min);反应器顶部加盖,利用机械、器(80 r/min),实现厌氧和缺氧条件下填料、污泥、废水的均匀混合.经测定,此状态下厌氧段和缺氧段的 DO 分别为 <0.1 mg/L 和 0.2 ~ 0.3 mg/L,处于各自溶解氧的范围内.采用改性聚乙烯填料(φ10 mm × 10 mm 的空心圆柱,内外表面作纹状处理,孔隙率 84%)作为生物膜的载体,空床填充率为 50%.采用人工合成模拟城市污水(水质见表 1),缺氧段通过加入硝酸钾溶液提供反应所需的电子受体.采用定期排泥方式,在沉淀排水后,通过排泥口排放剩余污泥,维持泥龄为 50 d 左右.

表 1 实验模拟废水成分

模拟废水成分		微量元素组成	
营养物质	质量浓度/mg·L ⁻¹	组成	质量浓度/mg·L ⁻¹
NaAc	200 ~ 300	FeCl ₃ ·H ₂ O	1.5
KH ₂ PO ₄	7	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03
NH ₄ Cl	10	KI	0.03
CaCl ₂	60	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.12
MgSO ₄	45	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.15
KCl	15	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.12
微量元素	0.5 mL/2 L	EDTA	10

1.2 生物膜的培养与驯化

实验污泥取自大连春柳河污水处理厂污泥回流池.分 3 个阶段进行生物膜的培养与驯化,达到选择与富集反硝化聚磷菌的目的,反应器运行方式如图 1 所示.

第一阶段在厌氧/好氧条件下进行,目的是进行挂膜并使系统具有高效的除磷性能,历时 30 d;第二阶段采用厌氧/沉淀排水/缺氧的方式运行,在厌氧

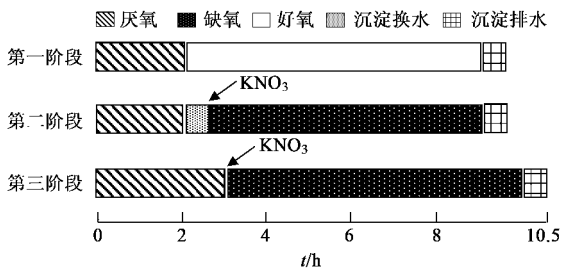


图 1 SBMBBR 在生物膜培养与驯化阶段的运行方式

Fig. 1 Running mode of SBMBBR during the cultivation and domestication

阶段结束后,往反应器中加入含磷酸盐 30 mg/L、硝酸盐 30 mg/L、无 COD 的模拟废水,目的是消除残留 COD 在缺氧段的影响,限制常规反硝化菌的生长;第三阶段采用厌氧/缺氧交替运行方式.

1.3 分析项目及方法

COD:微波密封快速消解法;PO₄³⁻-P:钼锑抗分光光度法;NO₃⁻-N:紫外分光光度法;MLSS 采用烘干称重法.

PHB 的含量测定^[11,12]:采用紫外分光光度法.在 1 个反应周期的不同时间,从反应器取一定量的污泥,离心后加入次氯酸钠溶液破坏细胞结构,离心,水洗,乙醇洗,热氯仿萃取,蒸去氯仿,加入 10 mL 浓硫酸,在 100℃ 下反应 10 min,冷却至室温,在 235 nm 下用紫外分光光度计测定吸光度,再根据标准曲线^[11,12]确定 PHB 的含量.

2 结果与讨论

2.1 DPB 的选择与富集效果

经过第一阶段的培养和驯化,反应器在厌氧/好氧环境交替运行下已经具备较好的好氧吸磷性能.厌氧释磷量为 28.9 mg/L,好氧 7h 结束后,反应体系中的 PO₄³⁻-P 为 0.92 mg/L,好氧吸磷量为 28.98 mg/L,除磷效率达到了 86.7%.第三阶段结束后,缺氧吸磷量为 34.8 mg/L,除磷效率达到了 79.8%,说明反应系统具备了良好的反硝化除磷性能.

为了解 DPB 的选择与富集效果,在一、三阶段结束后进行生物膜在好氧、缺氧条件下吸磷情况的比较实验,结果如图 2 所示.根据 Wachtmeister 等^[13]的结论,计算反硝化聚磷菌占全部聚磷菌的比例 R_{DPB}可用缺氧与好氧吸磷速率的比值衡量:

$$R_{\text{DPB}} = \frac{Q_{\text{an}}}{Q_{\text{ae}}} \times 100\%$$

式中,Q_{an}与 Q_{ae}分别为缺氧、好氧吸磷速率,单位为

mg/(g·h). 第一阶段结束后,DPB 占全部聚磷菌的比例为 15.7%,说明反硝化聚磷菌在厌氧/好氧交替运行的体系中就已经存在. 第三阶段结束后,DPB 占全

部聚磷菌的比例为 71.3%,说明对生物膜进行 3 个阶段的培养与驯化,可以有效地选择与富集出高比例的 DPB,DPB 在反应器系统已经成为优势菌群.

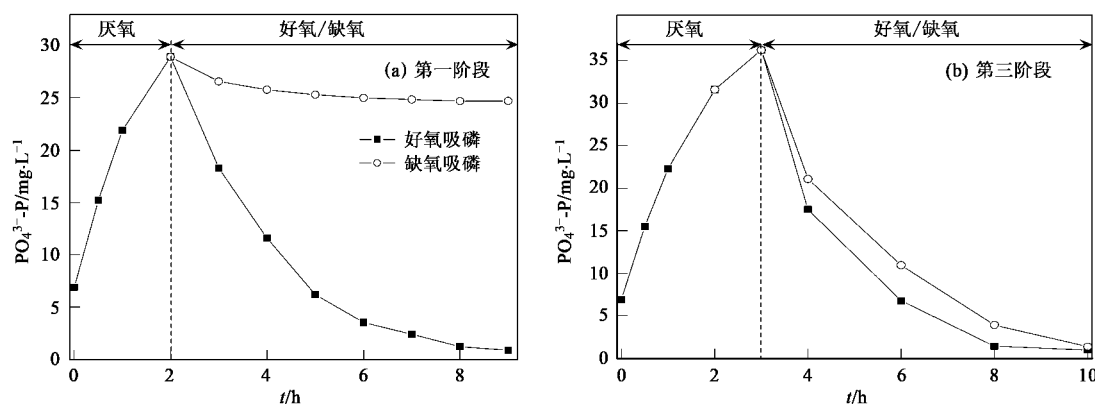


图 2 生物膜在好氧/缺氧条件下吸磷性能

Fig. 2 Characteristics of phosphorus uptake under aerobic-anoxic conditions

2.2 硝酸盐对反硝化除磷的影响

图 3(a) 为 NO_3^- -N 投加浓度为 20 mg/L, 即 $\text{C/N} = 10$ 时, 反应器内 COD、PHB、 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 在 1 个周期内的变化情况. 结果显示, 3 h 的厌氧结束时, COD 值从 200 mg/L 降到 31.4 mg/L, 缺氧段基本保持不变. 磷浓度从最初的 6.9 mg/L 增加到厌氧结束时的 35.9 mg/L, 此时加入 20 mg/L 的 NO_3^- -N, 缺氧结束后, 出水 NO_3^- -N 含量为 0.1 mg/L, PO_4^{3-} -P 的含量为 4.54 mg/L, 去除率分别为 99.5%、34.2%. 生物膜的 PHB 在 MLSS 中的浓度由厌氧初始的 2.2 mg/g 积累至 5.1 mg/g. 出水有较高 PO_4^{3-} -P 的原因, 一方面是由于作为电子受体的 NO_3^- -N 已被耗尽, 存储于反硝化聚磷菌细胞内的 PHB 因为缺乏电子受体而不能继续被氧化, 不能再产生能量来继续吸收废水中的磷, 缺氧吸磷不充分; 另一方面, 是由于电子受体的不足, 导致系统在缺氧 6 h 时就已经达到了最大吸磷量, 随着时间的延长, 反而出现磷的少量释放, 使出水磷浓度增加.

图 3(b) 为在厌氧末期加入 NO_3^- -N 浓度为 30 mg/L, 即 $\text{C/N} = 6.7$ 时的运行情况. 整体来看, 其运行状况与 C/N 为 10:1 时相当. 不同的是, 出水 NO_3^- -N 含量有所上升, 为 5.62 mg/L; COD 降低到 4.5 mg/L, 去除率达到 97.8%; PO_4^{3-} -P 也明显降低, 为 1.24 mg/L, 去除率为 82.0%, 生物膜的 PHB 从厌氧初始值的 2.3 mg/g, 经缺氧吸磷的能量消耗, 恢复到 2.6 mg/g, 说明反应系统在缺氧段吸磷充分, 反硝化除磷效果较好.

缺氧段加入 NO_3^- -N 为 40 mg/L, 即 $\text{C/N} = 5$ 的条件下, COD 在缺氧段得到进一步的降解, 其值由 30 mg/L 降至接近 0, 说明在较高硝酸盐浓度下, 常规反硝化的利用碳源作用可能促进有机物的降低. 出水中 NO_3^- -N 的含量为 13.8 mg/L, PO_4^{3-} -P 的含量为 3.47 mg/L, 去除率分别为 65.4%、49.7%, 缺氧吸磷不充分, 反硝化除磷效率低. 生物膜中也发生了 PHB 含量的积累, 由厌氧初始时的 2.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 积累至 3.5 $\mu\text{g}/\text{mg}$. 较高残留的硝酸盐将影响下一周期厌氧释磷, 由于常规反硝化菌对碳源的争夺而影响厌氧释磷, 导致出水中磷含量的增加^[14].

值得注意的是, 在这一工艺过程中, 虽然没有明显的好氧供气, 但仅依靠厌氧-缺氧, 利用反硝化除磷菌基本实现低碳污水中 COD、氮、磷的有效处理, 如果在实际过程中得以应用, 将节省大量的能量消耗. 而缺氧段所需的硝酸盐在实际过程中, 可能通过双泥工艺的前端将硝酸盐废水注入加以解决^[15].

需要指出的是, 在硝酸盐浓度较低或较高的情况下 (20 mg/L 和 40 mg/L), 由于缺氧吸磷不充分, 导致生物膜中的 PHB 氧化不完全, 存在 PHB 的积累现象. 这将会影响下一周期生物膜对碳源的利用, 降低反硝化除磷效率. 为此, 在进行该种工况的实验时, 当缺氧结束后, 进行 1 h 的短时好氧处理来消耗积累的 PHB, 消除其影响.

2.3 硝酸盐投加方式对反硝化除磷的影响

反硝化除磷工艺可采用不同的方式来投加 NO_3^- -N, 以提供缺氧吸磷所需的电子受体, 这与传统除磷工艺只能以好氧曝气方式提供电子受体不同.

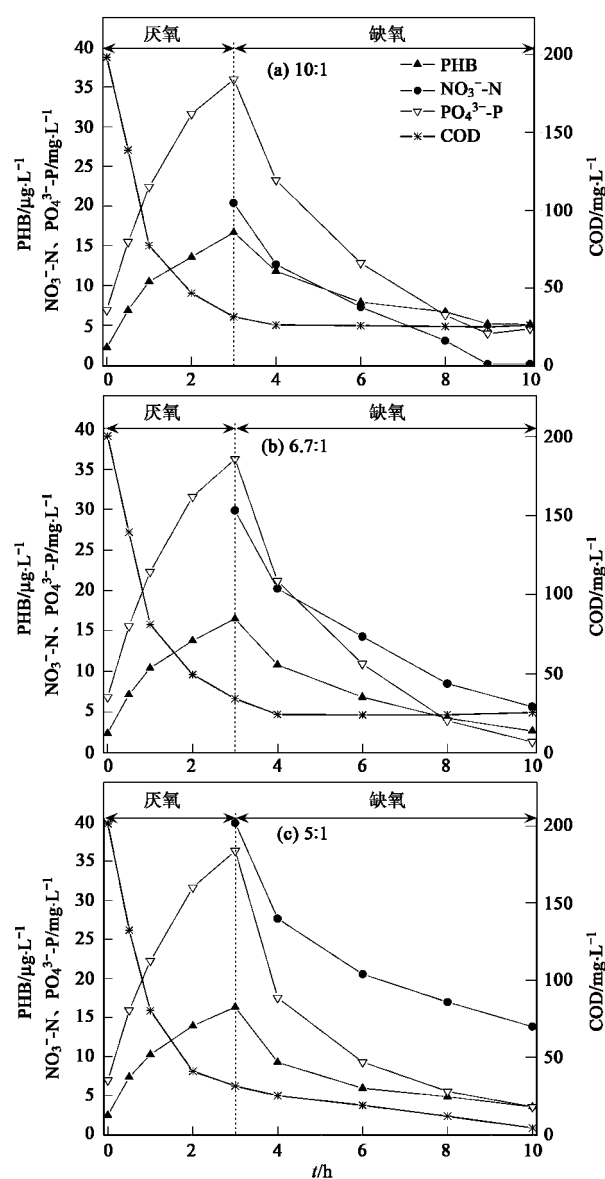


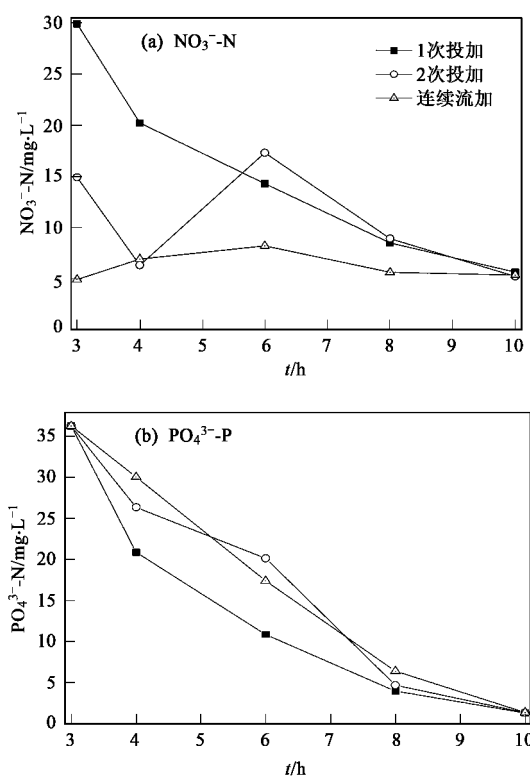
图3 不同 C/N 时出水的变化

Fig. 3 Changes of the effluent under different C/N

为了研究 NO_3^- -N投加方式对低碳废水反硝化除磷的影响,实验采用3种不同的投加方式:一次投加、二次投加和连续流加.一次投加指在缺氧反应开始时将 NO_3^- -N一次性投加到反应器中;二次投加指将 NO_3^- -N分2次在缺氧初期(3 h)和中期(6 h)等量投加到反应器中;连续流加指将 NO_3^- -N采用蠕动泵在缺氧段前6 h内 $[5 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})]$ 连续投加到反应器中.3种投加方式采用的 NO_3^- -N投加量均为 $30 \text{ mg}/\text{L}$,通过机械、作用使反应器内废水水质达到均匀.

从图4可以看出,上述3种投加方式下,在缺氧吸磷结束时,出水氮、磷浓度差别不大,但缺氧反应

的初始阶段(缺氧前1 h)的反硝化吸磷速率却存在明显的差别.在缺氧反应前1 h内,3种投加方式的反硝化吸磷速率分别为 2.05 、 1.32 、 $0.83 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$.可以看出,一次投加的反硝化吸磷速率最大,随着投加次数的增加(连续投加可看成是次数无穷大),反硝化吸磷速率逐渐减小.这种现象的出现,跟单位时间内硝酸盐的浓度有一定关系.在 NO_3^- -N总投加量固定的情况下,投加次数越多,则单位时间内,反应器内部的硝酸盐浓度就越小,硝酸盐的传质梯度力就越小,从而导致投加次数越多,速率越小.

图4 不同硝酸盐投加方式下, NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P浓度的变化Fig. 4 Changes of the concentrations of NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P under different adding modes

3 结论

(1) 通过对生物膜的培养与驯化,能够有效地富集反硝化聚磷菌,使其成为反应系统中的优势菌群.

(2) 在进水 COD 为 $200 \text{ mg}/\text{L}$, NO_3^- -N 为 $30 \text{ mg}/\text{L}$ 时, COD、 PO_4^{3-} -P 和 NO_3^- -N 的去除率分别为 97.8% 、 82.0% 和 81.2% ,实现低碳污水的高效处理. NO_3^- -N 投加量的不足与过量都会导致反硝化除磷效率的降低,使生物膜中 PHB 的含量出现积累,

使处理效率降低.

(3) 相同的 NO_3^- -N浓度下,其投加方式的变化对缺氧吸磷量和反硝化除磷的效果影响不大,但缺氧反应初期的反硝化除磷速率却有明显差别,它随投加次数的增加而减小.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Meinhold J, Filipe C D M, Daigger G T, *et al.* Characterization of the denitrifying fraction of phosphate accumulating organisms in biological phosphate removal[J]. Water Sci Technol, 1999, **39**(1): 31-42.
- [3] Lee D S, Jeon C O, Park J M. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system [J]. Water Res, 2001, **35**(16): 3968-3976.
- [4] 张超, 吕锡武. SBR 工艺中反硝化除磷特性研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(10): 2259-2263.
- [5] 李勇智, 王淑滢, 吴凡松, 等. 强化生物除磷体系中反硝化聚磷菌的选择与富集[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(1): 45-49.
- [6] 张洁, 田立江, 张雁秋. 反硝化聚磷菌群的培养驯化[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7**(5): 74-77.
- [7] Kishida N, Kim J, Tsuneda S, *et al.* Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying polyphosphate-accumulating organisms [J]. Water Res, 2006, **40**(12): 2303-2310.
- [8] 张小玲, 张立卿, 袁林江. 硝酸盐浓度对反硝化聚磷菌诱导的影响[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(13): 105-108.
- [9] Mino T, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. Water Res, 1998, **32**(11): 3193-3207.
- [10] 王振, 袁林江, 刘爽. A/A 系统反硝化除磷的强化及其稳定性研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2975-2980.
- [11] 陈玲, 李礼尧, 王武. 聚 β -羟丁酸酯紫外检测方法的改进[J]. 无锡轻工大学学报, 1997, **21**(2): 27-31.
- [12] Jian Y, Jian P W. Metabolic flux modeling of detoxification of acetic acid by *Ralstonia eutropha* at slightly alkaline pH levels [J]. Biotechnol Bioeng, 2001, **73**: 458-464.
- [13] Wachtmeister A, Kuba T, Van Loosdrecht M C M. A sludge characterization for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge[J]. Water Res, 1997, **31**(3): 471-478.
- [14] Kapagiannidis A G, Zafiriadis I, Aivasidis A. Comparison between UCT type and DPAO biomass phosphorus removal efficiency under aerobic and anoxic conditions [J]. Water Sci Technol, 2009, **60**(10): 2695-2703.
- [15] Vázquez-Padín J R, Pozo M J, Jarpa M, *et al.* Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR [J]. J Hazard Mater, 2009, **166**(1): 336-341.