

反硝化除磷技术及其影响因素分析

马 娟, 彭永臻, 王 丽, 刘 莹

(北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复重点实验室, 北京 100022)

[摘要] 反硝化除磷技术是目前国内外污水脱氮除磷研究领域的新热点。基于其高效低能耗特性, 探讨反硝化除磷的基本原理、介绍几种典型工艺、总结反硝化除磷的影响因素。通过分析认为 NO_3^- 和 NO_2^- 均可以作为最终电子受体进行缺氧吸磷, 提出结合亚硝酸盐型硝化技术以实现短程硝化后的反硝化除磷, 从而进一步达到节能降耗的目的。

[关键词] 反硝化除磷; 反硝化聚磷菌; 反硝化除磷工艺; 电子受体

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2009)04-0004-05

Analysis of denitrification-dephosphorization technology and its influential factors

Ma Juan, Peng Yongzhen, Wang Li, Liu Ying

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: As a novel wastewater treatment technique, denitrification-dephosphorization has been studied in research field all over the world. Based on its characteristics, such as high efficiency and low energy consumption, the fundamental mechanism of denitrification-dephosphorization is discussed, its typical technology is introduced, and its influential factors are summarized. Through analysis, it is indicated that both nitrate and nitrite could be used as final electron acceptors for anoxic and phosphorus absorption. The nitrite-typed nitrification technique is put forward to realize denitrification-dephosphorization after short cut nitrification, and, thus, achieve the goal of saving energy and lowering consumption.

Key words: denitrification-dephosphorization; denitrification phosphorus aggregation bacteria; denitrification-dephosphorization process; electron acceptor

氮、磷是造成水体富营养化和环境污染的重要污染物质, 控制排放污水中的氮、磷含量越来越受到重视, 研究具有高效脱氮除磷功能的工艺显得尤为

重要。

作为一种新型的高效低能耗的生物脱氮除磷技术, 反硝化除磷技术已成为近年来水处理研究领域

[基金项目] “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAC19B03); 新加坡环境与水工业发展协会项目(EDB S07/1-53974082); 北京市教委科研基地——科技创新平台项目(PXM2008-014204-050843)

- floculant to water treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1):135-139.
- [18] Müslehiddinoglu J, Uludag Y, öbelge H O, et al. Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixture via polymer enhanced ultrafiltration[J]. J. Membr. Sci., 1998, 140(2):251-266.
- [19] Baticle P, Kiefer C, Lakhchaf N. Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis[J]. Sep. Pur. Technol.,

- 2000, 18(3):195-207.
- [20] Chui V W D, Mok K W, Ng C Y, et al. Removal and recovery of copper(II), chromium(III), and nickel(II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns[J]. Environ. Int., 1996, 22(4):463-468.

[作者简介] 李艳玲(1984—), 在读硕士研究生, 主要研究方向为水资源保护和污水控制。E-mail:sindyling@yahoo.cn.

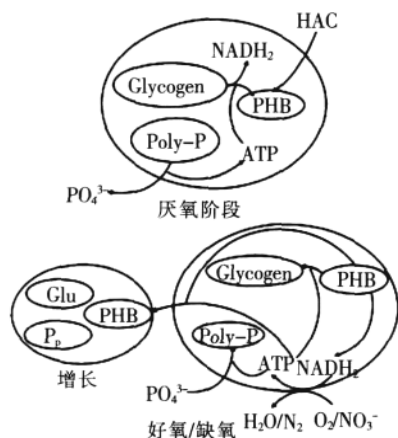
[收稿日期] 2008-11-06(修改稿)

的一个热点。反硝化除磷是用厌氧/缺氧交替环境代替传统的厌氧/好氧环境,驯化培养出一类以 NO_3^- 作为最终电子受体的反硝化聚磷菌(简称 DPB)为优势菌种,通过“一碳两用”方式同时完成过量吸磷和反硝化过程而达到脱氮除磷双重目的的一种工艺。与传统生物脱氮除磷相比,反硝化除磷技术缓解了反硝化和生物放磷对 COD 需求的矛盾以及硝化菌和聚磷菌(PAO)所需的最佳 SRT 相抵触等矛盾,同时可降低氧气耗量,减少污泥产量,因此被视为一种可持续污水处理工艺。

1 反硝化除磷技术

1.1 反硝化除磷原理

T. Kuba 等^[1]发现:在厌氧/缺氧交替运行条件下,易富集一类兼有反硝化作用和除磷作用的兼性厌氧微生物,该微生物能利用 O_2 或 NO_3^- 作为电子受体,且其基于胞内聚 β -羟基丁酸酯(PHB)、糖原和磷酸盐等物质的生物代谢过程与传统厌氧/好氧法中的 PAO 相似。生物除磷生化代谢机理模型见图 1。



1—HAC 为乙酸 COD;2—Glycogen 为糖原;3—Poly-P 为多聚磷酸盐;4—ATP 为三磷酸腺苷;5—PHB 为聚 β -羟基丁酸酯;6—NADH₂ 为烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(辅酶);7—Glu 为葡萄糖;8—P_p 为磷。

图 1 生物除磷生化代谢模型

厌氧阶段,HAC 等低分子脂肪酸被 DPB 快速吸收,同时细胞内的多聚磷酸盐被水解并以无机磷酸盐(PO_4^{3-})的形式释放出来。利用上述过程产生的能量 ATP 和糖原酵解还原产物 NADH_2 ,DPB 合成大量 PHB 储存在体内,其释磷过程主要取决于胞外有机物的性质和水平^[2]。

缺氧阶段,DPB 以 NO_3^- 为电子受体氧化 PHB,利用降解 PHB 所产生的能量,DPB 过量摄取环境中的无机磷酸盐并以多聚磷酸盐的形式储存,细菌同时得到增殖。

1.2 反硝化除磷典型工艺

1.2.1 A_2N 工艺

A_2N 工艺中^[3],污水经厌氧段释磷后在沉淀池中泥水分离,富含氨氮、磷的上清液进入硝化池,在此,氨氮氧化为硝态氮,并降解一部分 COD 和吸收少量的磷。沉淀池中的污泥则跨越固定膜反应池进入缺氧段,完成反硝化和摄磷。最后二沉池泥水分离,上清液排放,污泥回流至厌氧池,剩余污泥排放。当进水 C/N 很高时,由于缺乏电子受体因而除磷不完全,需要在缺氧反应池后添加一个体积很小的二氧池(此时, A_2N 工艺变为反硝化除磷的另外一个工艺——DEPHANOX 工艺),反硝化除磷后的混合液进入好氧池利用 O_2 作为电子受体继续除磷,同时氧化 DPB 胞内残余的 PHB,使其在下一循环中发挥最大的放磷和 PHB 储备能力;二氧池不仅可以增加除磷效果,还可以对活性污泥混合液曝气以增加其沉淀效果,减少二沉池二次厌氧释磷和缺氧翻泥的问题。 A_2N 工艺流程如图 2 所示。

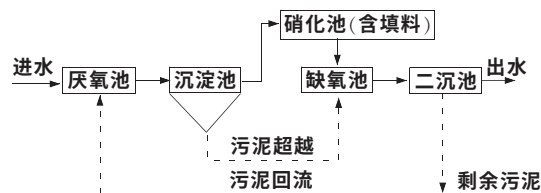


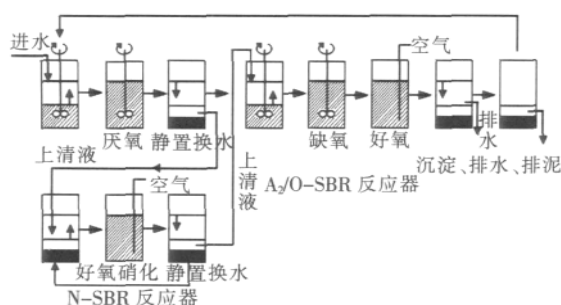
图 2 A_2N 工艺流程

该工艺与传统单级污泥系统相比,具有以下优点:(1)减小反应器体积;(2)脱氮、除磷过程可分别达到最优化效果;(3)降低能量需求,只在硝化过程中需要氧气,使除磷耗氧量达到最低;富含硝酸盐氮的污水直接从硝化池流入缺氧池,无需大的回流系统;(4)好氧化引起的胞内 PHB 损失较小。缺点是沉淀池的容积交换比较小时系统脱氮效果差,因为分配在厌氧污泥流中的氨氮几乎未经处理就进入了二沉池;由于增加了一个沉淀池和专门的硝化池,所以基建和运行成本也会相应增加。

1.2.2 A_2NSBR 工艺

A_2NSBR 工艺由 A_2/O -SBR 工艺 (Anaerobic-anoxic-oxic-SBR) 和 N-SBR (Nitrification-SBR) 两个系统组成,工艺流程如图 3 所示。

运行中两个 SBR 的上清液相互交换,活性污泥完全分开,形成相对独立的双泥系统。 A_2/O -SBR 采用无硝化的厌氧-缺氧-好氧方式运行,主要功能是去除 COD 和反硝化除磷。N-SBR 则承受 A_2/O -SBR 系统厌氧段排出的上清液并进行硝化反应,再

图3 A₂NSBR 工艺流程

将含硝酸盐的上清液返回 A₂/O-SBR 的缺氧段。双泥系统使自养硝化菌和异养聚磷菌、反硝化菌完全分离,可通过控制条件充分发挥硝化菌和反硝化除磷菌的优势。该工艺为低能耗、低碳耗的高效生物除磷脱氮工艺。

1.2.3 BCFS 工艺

BCFS 工艺是由荷兰 Delft 技术大学开发的除磷脱氮新工艺,工艺流程见图 4。

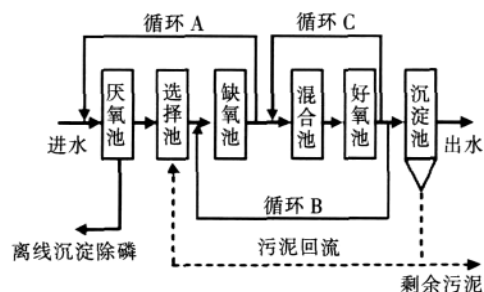


图4 BCFS 工艺流程

BCFS 工艺由 5 个单独的反应单元和 3 条不同功能的循环线组成。具有以下优点:(1)在原有 UCT 工艺基础上加上选择池和混合池。选择池作为厌氧区和缺氧区的缓冲地带,虽然容积很小,但可较好地抑制丝状菌的繁殖。混合池的主要功能是脱氮,可以曝气也可以缺氧,其低氧环境能获得同时硝化与反硝化,从而保证出水中较低的总氮浓度。(2)增设在线分离、离线沉淀化学除磷单元。避开了生物除磷的不利条件(因满足硝化而使泥龄过长;进水中 C/P 过低)^[4]。BCFS 工艺在流程上比较复杂,为了降低投资费用,在建造污水处理厂时一般造成精巧的同心圆构型,运行管理相对复杂,运行成本相对较高。

2 不同电子受体的影响

2.1 NO₃⁻作为电子受体

G. J. F. M. Vlekke 等^[2]分别利用厌氧/缺氧 SBR (简称 A₂SBR) 系统和固定生物膜反应器进行的研究结果表明,在好氧段不曝气而投加 NO₃⁻同样取得

了较高的磷去除率,说明有相当数量的聚磷菌能够利用 NO₃⁻作为电子受体,参与氧化分解 PHB、合成聚磷酸盐的反应。NO₃⁻浓度不同,其除磷效果也不同,一般规律为:在不同的 NO₃⁻浓度下开始都存在释磷,但随着初始 NO₃⁻浓度的增加释磷率快速降低;初始 NO₃⁻质量浓度较高时(>15 mg/L)存在着释磷与吸磷的过渡区,随着初始 NO₃⁻浓度的增加则净磷吸收量增加;对于同一 NO₃⁻水平,初始 COD 浓度越高则由释磷转换为吸磷越晚,但当 NO₃⁻浓度降低至零时系统会出现二次释磷,同时 ORP 值开始下降。

在厌氧/缺氧/好氧工艺的缺氧吸磷现象中发现,随着原水中氮含量的升高以及随回流污泥进入厌氧区的 NO₃⁻的增加,磷去除反而减少。产生这种现象的原因是: NO₃⁻的存在抑制了酸化菌的活性,减少了除磷菌所需要的挥发性脂肪酸,抑制了 PHB 的合成,从而减少了吸磷所需要的 PHB 氧化释能。

2.2 NO₂⁻作为电子受体

随着短程脱氮技术的发展,国内外学者对 NO₂⁻能否作为反硝化除磷电子受体及其抑制浓度也进行了相应研究。

T. Kuba 等^[5]认为 NO₂⁻的富集将降低聚磷菌的吸磷活性,当 NO₂⁻质量浓度为 5~10 mg/L 时(pH=7.0),它将会对聚磷菌产生严重的抑制作用。J. Meinhold 等^[6]认为,当 NO₂⁻质量浓度低(4~5 mg/L)时不会对吸磷有毒害作用,并且可以作为聚磷菌的电子受体,但吸磷总量和吸磷速率明显低于 NO₃⁻型反硝化除磷的效果;当 NO₂⁻质量浓度为 ≥8 mg/L 时,将会完全抑制聚磷菌的活性。J. Ahn 等^[7]对不同电子受体的研究表明,NO₂⁻质量浓度为 20~40 mg/L 的范围内可以充当电子受体,但若系统中同时存在 NO₃⁻和 NO₂⁻,DPB 会优先利用 NO₃⁻。J. Y. Hu 等^[8]试验所得 NO₂⁻抑制质量浓度为>115 mg/L。刘建广等^[9]则认为 NO₂⁻质量浓度 ≥35 mg/L 时,DPB 的缺氧吸磷反应几乎完全停止。

存在以上不同结论,其原因是此前关于 NO₂⁻对反硝化除磷的影响研究大多没有考虑 pH 对反硝化除磷的影响,或者没有考虑 NO₂⁻和 pH 对反硝化除磷的综合影响,导致文献报道对于 NO₂⁻对反硝化吸磷的抑制影响众说不一。

最近,关于 NO₂⁻作为电子受体对反硝化除磷的抑制有新的突破研究。Y. Zhou 等^[10]研究发现反硝化除磷的抑制剂是游离亚硝酸(FNA),而不是 NO₂⁻。研究结果发现反硝化吸磷过程的比吸磷速率

与 FNA 符合 Andrews 动力学方程,而比吸磷速率与 NO_2^- 关系散乱,没有规律性。侯红勋等^[11]研究了 NO_2^- 和 pH 对反硝化吸磷的影响,发现 NO_2^- 和 pH 综合影响反硝化吸磷,在恒定 pH 下,比反硝化速率和比吸磷速率均与 NO_2^- 符合 Andrews 动力学方程,在此基础上建立了动力学方程。这两个研究,将 NO_2^- 作为电子受体的反硝化除磷研究向前推进了一步,为该领域的进一步研究奠定了基础。

3 其他影响因素

3.1 碳源种类

A. Wachtmeister 等^[12]对聚磷菌利用不同基质放磷的试验研究发现,在厌氧段投加丙酸、乙酸、葡萄糖等简单有机物能诱发磷的释放,但以乙酸的效果为最佳。因此,可以在厌氧段投加乙酸等易降解的低分子有机物来提高微生物的释磷量和释磷速率,增加其胞内 PHB 贮存,为缺氧阶段的大量吸磷创造条件。值得注意的是,碳源只有投加在厌氧段才能使出水的磷含量减少,如将碳源投加在缺氧段则会优先支持反硝化而使出水 NO_3^- 和 NO_2^- 的浓度降低却不发生吸磷反应^[13]。

3.2 C/N 和 C/P

反硝化除磷系统首先要求提供给厌氧段足够的可降解 COD,其含量越充足则合成的 PHB 越多。J. P. Kern-Jespersen 等^[14]的研究表明,厌氧段提供的可降解 COD 充足与否直接关系着缺氧段反硝化和吸磷能力的强弱。

实际工程无法达到理想除磷条件即碳源与氧化剂不能共存的要求,所以在提供给厌氧段充足碳源以及缺氧段足量电子受体的同时应注意使进水的 C/N 和 P 的比例最佳,以达到最佳的处理效果。当进水 C/N 较高时,由于硝酸盐不足将导致缺氧吸磷不完全,王亚宜等^[15]认为是进水 COD 偏高使得厌氧段碳源超过了 DPB 合成 PHB 需要量,一方面,部分未被厌氧段利用的易降解 COD 进入硝化段后影响自养硝化细菌的生理代谢活动,使系统的硝化能力下降;另一方面,后续缺氧段内过剩碳源被用于反硝化反应进而影响缺氧吸磷效果,所以剩余的磷需要通过快速曝气池好氧去除;进水 C/N 较低时则会因 NO_3^- 过量而造成反硝化不彻底。

3.3 溶解氧

控制厌氧段溶解氧浓度极为重要,因为这不仅影响 DPB 的释磷能力及利用有机底物合成 PHB 的能力,而且氧的存在会促进非聚磷菌的生长并消

耗有机底物,从而使 DPB 的生长受到抑制,所以厌氧段的溶解氧质量浓度应严格控制在 0.2 mg/L 以下。DPB 反硝化除磷过程需要严格的缺氧环境,溶解氧质量浓度需控制在 ≤ 0.5 mg/L,因为分子态氧不仅与硝酸盐竞争作为电子受体,而且会抑制硝酸盐还原酶的合成和活性。

3.4 污泥停留时间

由于硝化段设置方式的不同,反硝化除磷脱氮工艺的双、单污泥系统对 SRT 的要求也不同。如在 UCT 工艺中最小泥龄须优先考虑硝化菌而非 DPB;而对于 A_2N 工艺,好氧硝化污泥和反硝化除磷污泥分别处于 2 个独立系统中,两者互不影响,因此可以设置各自最佳的 SRT。资料表明,为了维持 DPB 的生存条件,反硝化除磷污泥的 $\text{SRT} \leq 5$ d,而硝化污泥大约 15 d。M. Merzouki 等^[16]研究表明,SBR 反硝化除磷系统的 SRT 为 15 d 时对除磷更有利(此时的除磷率比 $\text{SRT}=7.5$ d 时高 1.8 倍),这是因为较短的 SRT 可淘汰反应器中的聚磷菌。徐伟锋等^[17]的研究表明,延长泥龄,反硝化除磷对 A_2/O 系统除磷所起的作用增大,且较长 SRT(12 d 和 15 d)去除单位氮和磷所需的外碳源数量较 8 d 时要低,从而使反硝化除磷作用达到节省碳源和能源的目的。因此,反硝化除磷系统的最佳 SRT 应根据进水水质、工艺组合方式和工艺运行要求等由试验获得。

3.5 MLSS

通常系统中 MLSS 越大,说明 DPB 含量越多,则系统在厌氧段的释磷效果越好,这对下一步的缺氧吸磷产生积极的影响,吸磷率将随之提高,但 MLSS 也不能过高,否则会导致缺氧段电子供体不足,使出水中仍含有磷,同时会给沉淀池的泥水分离带来困难,影响出水水质。

3.6 pH

DBP 在厌氧段的释磷量和 pH 的大小有关,T. Kuba 等^[1]在 5 种不同的 pH(6.0~8.0)对厌氧段 $\Delta\text{P}/\Delta\text{C}$ (即消耗单位乙酸的磷释放量)影响的研究中发现,pH 高低对乙酸的消耗无影响,仅对释磷有影响,pH 过高时由于磷酸盐沉淀会引起 $\Delta\text{P}/\Delta\text{C}$ 降低,试验得到 DPB 厌氧状态释磷的适宜 pH 范围是 6.0~7.0。侯红勋等^[11]的试验($\text{pH}=6.5\sim 8.0$)发现,在较低 pH 下, NO_2^- 对反硝化吸磷存在严重的抑制;pH 较高时,抑制微弱,最适 pH 范围在 7.5~8.0。

3.7 厌氧 HRT、容积交换比及内循环比

厌氧段的 HRT 对厌氧释磷和后续的反硝化除

磷脱氮也有极大的影响。厌氧 HRT 太长,系统会出现无有机物吸附的无效释磷,这对于 DPB 胞内 PHB 的合成没有任何贡献,因此缺氧段氮和磷的去除率并不因厌氧段释磷量的增加而提高。厌氧 HRT 太短,DPB 在厌氧段不足以完全吸收进水中的可降解 COD 并转化成 PHB,因此 DPB 胞内没有足够的 PHB 作为电子供体过量吸磷,同时影响到缺氧段氮的去除^[18]。对于 A₂N 双泥工艺,提高容积交换比,氮的去除率相应增加,出水 NH₃-N 浓度较低。对于单污泥系统,提高内循环比,在缺氧区可以获得更多的电子受体来完成缺氧磷的吸收,但内循环比也不能过大。一方面,在充足的电子受体条件下,DPB 最大的反硝化潜力已经充分利用;另一方面,内循环比增加,混合液回流携带的溶解氧增加并被引入缺氧区,从而抑制缺氧磷的吸收。

4 结语

反硝化除磷确实存在于某些污水处理工艺中,国内外学者都已不断证实了这一现象。但迄今为止,反硝化除磷的机理依然不是很清楚,仍然有待研究者做进一步的探索。针对这一新技术,有学者采用实际生活废水进行了研究,但大多数人采用配水试验。而且,绝大多数研究均停留在小试上,其工程实用鲜见报道。

目前,DPB 利用 NO₃⁻作为电子受体同时完成过量吸磷和反硝化这一现象已被大家所接受;而诸多文献报道另一脱氮中间产物——NO₂⁻在一定的浓度范围内对除磷亦无抑制作用,它可以作为除 O₂、NO₃⁻之外的另一电子受体实现同时反硝化除磷。因此,联合亚硝酸盐型硝化技术,采用在线监测和实时控制手段以实现两段活性污泥系统——短程反硝化除磷工艺,从而进一步达到节能降耗的目的。

[参考文献]

- [1] Kuba T, Smolders G, van Loosdrecht M C M, et al. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-aerobic sequencing batch reactor[J]. Wat. Sci. Tech., 1993, 27(5-6): 241-242.
- [2] Vlekke G J F M, Comeau Y, Oldham W K. Biological phosphorus removal from wastewater with oxygen and nitrate in sequencing batch reactor [J]. Environ. Tech. Lett., 1988, 9(8): 791-796.
- [3] 张杰, 李相昆, 黄荣新, 等. 连续流双污泥系统反硝化除磷实验研究[J]. 现代化工, 2005, 25(增 1): 115-118.
- [4] 王建芳, 涂宝华, 陈荣平, 等. 生物脱氮除磷新工艺的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(9): 70-73.
- [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]. Wat. Res., 1996, 30(7): 1702-1710.
- [6] Meinhold J, Arnold E, Isaacs S. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [J]. Wat. Res., 1999, 33(8): 1871-1883.
- [7] Ahn J, Daidou T, Tsuneda S, et al. Metabolic behavior of denitrifying phosphate-accumulating organisms under nitrate and nitrite electron acceptor conditions[J]. J. Bio. Sci. Bioeng., 2001, 92(5): 442-446.
- [8] Hu J Y, Ong S L, Ng W J, et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors[J]. Wat. Res., 2003, 37(14): 3463-3471.
- [9] 刘建广, 付昆明, 杨义飞, 等. 不同电子受体对反硝化除磷菌缺氧吸磷的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1472-1476.
- [10] Zhou Y, Pijuan M, Yuan Z. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. Bio. Tech. Bioeng., 2007, 98(4): 903-912.
- [11] 侯红勋, 彭永臻, 殷芳芳, 等. NO₂⁻作为电子受体对反硝化吸磷影响动力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1874-1879.
- [12] Wachtmeister A, Kuba T, van Loosdrecht M C M, et al. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge [J]. Wat. Res., 1997, 31(3): 471-478.
- [13] 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.
- [14] Kerm-Jespersen J P, Henze M. Biological phosphorus uptake under anoxic and oxic conditions [J]. Wat. Res., 1993, 27(4): 617-624.
- [15] 王亚宜, 杜红, 彭永臻, 等. A₂N 反硝化除磷脱氮工艺及其影响因素[J]. 中国给水排水, 2003, 19(9): 8-11.
- [16] Merzouki M, Bernet N, Delgenes J P, et al. Biological denitrifying phosphorus removal in SBR: effect of added nitrate concentration and sludge retention time [J]. Wat. Sci. Tech., 2001, 43(3): 191-194.
- [17] 徐伟锋, 陈银广, 张芳, 等. 污泥龄对 A/A/O 工艺反硝化除磷的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1693-1696.
- [18] 令云芳, 王淑莹, 王伟, 等. 厌氧段 HRT 对 A₂N 工艺反硝化除磷脱氮效果的影响[J]. 水处理技术, 2006, 32(10): 44-47.

[作者简介] 马娟(1978—), 现为北京工业大学在读博士生, 研究方向为水污染控制。电话: 010-67392627, 15801225952, E-mail: majuan@emails.bjut.edu.cn。

[收稿日期] 2008-12-19(修改稿)