

反硝化聚磷机理试验

王春英¹ 隋 军² 赵庆良³

(1. 广州广一集团有限公司, 广州 510300; 2. 广州市市政工程设计研究院, 广州 510060;
3. 哈尔滨工业大学市政工程环境学院, 哈尔滨 150090)

摘 要 通过实验研究缺氧反硝化聚磷, 揭示 DPB 细菌在厌氧和缺氧交替环境下的厌氧释磷、缺氧反硝化吸磷及 COD_{Cr} 变化规律。结果表明, DPB 细菌在缺氧条件下可利用 NO₃⁻ 作最终电子受体进行吸磷, 其吸磷效果及反硝化速率高于常规脱氮除磷工艺。

关键词 污水生物处理 脱氮除磷 厌氧 缺氧 反硝化聚磷

Study on mechanism of denitrifying dephosphatation

Wang Chunying¹ Sui Jun² Zhao Qingliang³

(1. Guangzhou Guangyi Group Co. Ltd., Guangzhou 510300;
2. Guangzhou Municipal Engineering Design and Research Institute, Guangzhou 510060;
3. Department of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract The laboratory study on anoxic denitrifying dephosphatation revealed the regularity of COD_{Cr} and how the DPB bacteria take up or release phosphate under both anaerobic environment and anoxic environment by turns. It showed that the DPB bacteria under anoxic environment employ the nitrate as the electron acceptor to uptake phosphate, and better efficiency of phosphorus uptaking and faster rates of denitrifying were observed.

Key words biological wastewater treatment; nitrogen and phosphorus removal; anaerobic; anoxic; denitrifying dephosphatation

1 前 言

传统的除磷工艺(如 A²/O、倒置 A²/O、UCT 工艺等)是利用厌氧好氧交替运行来除磷,其理论是国际普遍认可和接受的 PAO 原理,即“好氧聚合磷酸盐(poly-P)累积微生物”- PAO (poly-phosphate accumulating organisms) 摄/放磷原理^[1,2]。PAO 类细菌经一定时间厌氧/好氧交替环境驯化后,在厌氧环境下利用聚磷水解及细胞内糖酵解获得能量^[3,4],吸收污水中的有机碳源(低分子挥发性脂肪酸)并使之以 PHA (聚-β-羟基-链烷酸脂)形式贮存,同时释放磷酸盐;当 PAO 在厌氧环境完成放磷贮碳后进入好氧环境中,细胞内贮存的 PHA 被氧化(以 O₂ 作电子受体)而产生能量,用于磷的吸收和聚磷的合成,能量随之以聚磷酸高能键形式贮存,从而实现了磷的大量吸收。PAO 以循环方式经历厌氧/好氧环境过程中,污水中的磷就在好氧环境下以 poly-P 形式被吸入细菌细胞而被去除。

近几年研究^[5]发现,除 PAO 可在好氧状态下过

量摄磷外,另一种细菌——兼性厌氧反硝化聚磷菌 DPB (denitrifying phosphorus removing bacteria) 能在缺氧环境存在硝酸盐条件下过量吸磷。DPB 具有同 PAO 极为相似的除磷机理,只不过细胞内贮存的 PHA 时电子受体不是 O₂ 而是 NO₃⁻,它吸磷的同时将 NO₃⁻-N 转变成为 N₂,也就是在无溶解氧和只存在 NO₃⁻-O 的缺氧情况下,DPB 细菌进行反硝化的同时,将污水中的磷以 poly-P 吸入细胞内而去除,这样摄磷和反硝化就为同一种细菌在一个过程中完成。依此原理,隋军博士发明了反硝化聚磷脱氮除磷新工艺。本研究旨在通过试验研究探讨反硝化聚磷机理及基本参数,为反硝化聚磷脱氮除磷新工艺提供科学的设计和运行参数。

2 试验部分

2.1 试验装置

试验装置为自制的厌氧、缺氧密封、磁力搅拌混合系统,共 6 套,如图 1 所示。

表 1 试验污水特性

指 标	pH	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg/L)	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg/L)	TN (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ (mg/L)	TP (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	BOD_5 (mg/L)
范围	6.8—7.4	0.78—0.86	27.49—36.57	31.81—42.81	2.66—3.88	3.54—5.06	120—378	74—228

注:监测按国家环保总局编制的《水和废水监测分析方法》^[6]中的方法。

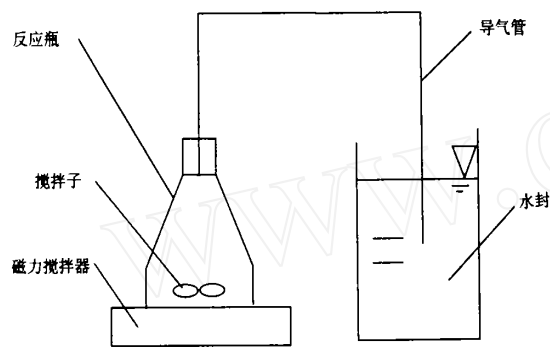


图 1 试验装置示意

2.2 试验污水及反硝化聚磷污泥

试验污水为生活污水,反硝化聚磷污泥取自同期进行的“反硝化聚磷生产性试验”系统,试验期间污水特性见表 1,污泥特性为 $\text{MLSS} = 2500 \text{—} 5000 \text{ mg/L}$ 。

2.3 试验步骤

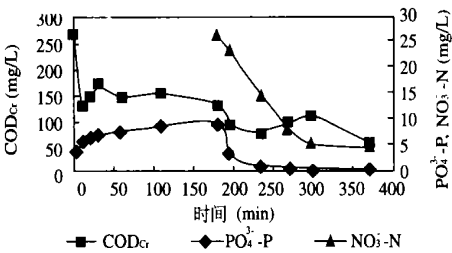
从生产试验系统取二沉池回流污泥(已进行缺氧吸磷的活性污泥),以 1:2 的比例与污水混合后置于反应瓶并水封,于磁力搅拌器上进行厌氧搅拌,不同时间取样,考察厌氧释磷及吸附 COD_{Cr} 的情况。搅拌一定时间后,投 KNO_3 使反应进入缺氧反硝化状态,进行反硝化吸磷,一定时间取样分析。试验结果如图 2 所示。

3 结果与讨论

图 2 曲线是 3 次试验的结果,试验期间所取生活污水变化不大,污泥性状亦可视为相同。图 2(a) 是厌氧 180 min 后投 KNO_3 进入缺氧状态得到的;图 2(b) 同样是厌氧 180 min 后投 KNO_3 ,但其投药量将近 (a) 的 2 倍;图 2(c) 是厌氧 60 min 后投 KNO_3 得到的,其厌氧时间缩短 2/3。

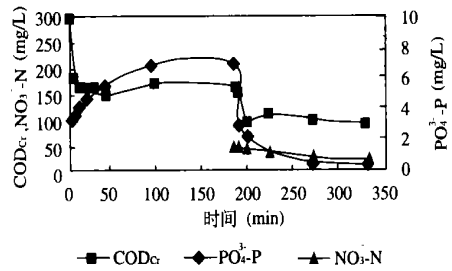
从图 2(a) 可以看出,活性污泥与污水混合后进入厌氧搅拌状态,在最初 10 min 内,由于活性污泥对污水中有机物的吸附作用,混合液 COD_{Cr} 迅速下降,由 265 mg/L 降至 128 mg/L,降低了 52%。继

而由于胞外水解酶将吸附的非溶解状态的有机物水解成溶解状态的小分子,部分有机物又进入污水中使 COD_{Cr} 值又略微上升。30 min 后,有机物得到真正吸收, COD_{Cr} 第二次缓慢下降。与此同时,混合液 PO_4^{3-} 发生释放,与 COD_{Cr} 在厌氧初期浓度发生急剧变化相类似,在前 10 min 内大量快速释放,由 3.90



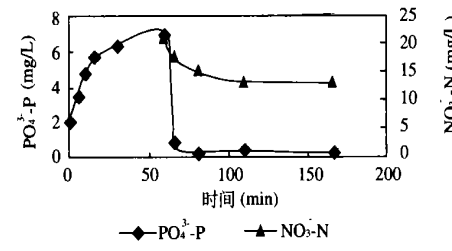
原污水: $\text{COD}_{\text{Cr}} = 348 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P} = 3.88 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^- \text{-N} = 0.84 \text{ mg/L}$

(a)



原污水: $\text{COD}_{\text{Cr}} = 378 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P} = 3.07 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^- \text{-N} = 0.78 \text{ mg/L}$

(b)



原污水: $\text{COD}_{\text{Cr}} = 120 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P} = 2.92 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^- \text{-N} = 0.53 \text{ mg/L}$

(c)

图 2 反硝化聚磷试验 COD_{Cr} 、 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的变化规律

mg/L 升至 6.01 mg/L, 释磷速率达到 $8.33 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 即而呈缓慢增长, 在接下来的 50 min 内, 仅由 6.01 mg/L 增至 7.74 mg/L, 速率仅为 $1.37 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 随后的释磷速率则更为缓慢。这种现象是由于 DPB 细菌在泥水混合初期的厌氧环境下利用聚磷水解及细胞内糖酵解获得能量, 用于吸收污水中的有机碳源以 PHA 形式储存, 同时释放 PO_4^{3-} 。在厌氧状态持续 180 min 后, PO_4^{3-} 达到 9.26 mg/L, COD_{Cr} 降至 127 mg/L, 加入 KNO_3 使反应进入缺氧状态, DPB 细菌遂利用 NO_3^- 作为电子受体氧化储存的 PHA, 在初期的 15 min 内, PO_4^{3-} 浓度急剧下降至 2.97 mg/L, 吸磷速率高达 $16.55 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$; 在接下来的时间里, 由曲线可以看出 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的浓度缓慢下降: 由 2.97 mg/L 降至 0.5 mg/L 用了将近 1 h 的时间, 此时磷的去除速率仅为 $1.63 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$ 。与此同时, 由于有机物的利用, COD_{Cr} 继续下降, NO_3^- 作为电子受体的同时, NO_3^- -N 被转变成 N_2 而发生反硝化作用, 可以看到, 在进入缺氧状态的前 90 min 内, NO_3^- 由 26.2 mg/L 呈线性降至 7.96 mg/L, 反硝化速率为 $8 \text{ g NO}_3^-\text{-N/kg MLSS}\cdot\text{h}$ 。90 min 后反硝化速率减缓, 此时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 降低到 0.33 mg/L 以下, 由于 PO_4^{3-} 浓度相当低, 不再需 NO_3^- 作电子受体, 从而使反硝化速率明显降低, 在接下来的半小时内, NO_3^- 浓度仅由 7.96 mg/L 降至 4.95 mg/L, 反硝化速率为 $3.96 \text{ g NO}_3^-\text{-N/kg MLSS}\cdot\text{h}$ 。在以后的时间里, PO_4^{3-} 进一步降低浓度, NO_3^- 浓度逐渐趋于稳定而变化很小。

从图 2(b) 来看, 厌氧状态下 DPB 细菌释放磷及吸附去除 COD_{Cr} , 缺氧状态吸磷及反硝化与图 2(a) 类似: 厌氧初期 COD_{Cr} 急剧下降, PO_4^{3-} 快速释放, 随后变化趋于缓和; 进入缺氧段后, 初期 PO_4^{3-} 浓度急剧下降, 而后变化趋于平缓, 反硝化在 PO_4^{3-} 存在时呈线形状进行, PO_4^{3-} 低浓度时则趋于停止。图 2(b) 中, 厌氧状态下, 前 10 min 内 COD_{Cr} 降低了 45%, 释磷速率为 $3.26 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 10—40 min 内释磷速率为 $2.4 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$ 。缺氧状态中, 初期 5 min 吸磷速率为 $34.76 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 速率折点出现在 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} = 2.66 \text{ mg/L}$ 左右, 降至 0.5 mg/L 过程中, 磷的吸收速率仅为 $1.48 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$; NO_3^- 浓度在

缺氧状态前 90 min 呈线性下降, 反硝化速率为 $12.46 \text{ g NO}_3^-\text{-N/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 出现折点时 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} = 0.22 \text{ mg/L}$, 此后的反硝化速率较低, 为 $1.94 \text{ g NO}_3^-\text{-N/kg MLSS}\cdot\text{h}$ 。图 2(b) 中缺氧段吸磷速率与反硝化速率均高出 (a), 可能与 KNO_3 投量有关: 缺氧段 (a) 初始 $\text{NO}_3^-\text{-N} = 26.20 \text{ mg/L}$, (b) 初始 $\text{NO}_3^-\text{-N} = 50.15 \text{ mg/L}$ 。但 (b) 由于 KNO_3 投量过多, 反硝化不完全, 在缺氧状态持续 90 min 后, NO_3^- -N 浓度几乎不变, 反应末浓度仍高达 22.30 mg/L。

图 2(c) 厌氧时间为 60 min, 由试验曲线来看, 投 KNO_3 后, PO_4^{3-} 浓度变化与 (a) (b) 类似, 在最初 5 min 内急剧下降, 由 6.88 mg/L 降为 0.78 mg/L, 吸磷速率为 $29.28 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 反硝化速率为 $16.32 \text{ g NO}_3^-\text{-N/kg MLSS}\cdot\text{h}$, 厌氧时间缩短并未影响磷的吸收; 而对于厌氧段, 60 min 基本上释磷达到平衡, 厌氧时间基本上可以控制在 60 min 以内。至于 NO_3^- 未得到完全反硝化, 是由于原污水中的初始 COD_{Cr} 较低 (120 mg/L) 缺少可以利用的有机碳源。

三组试验所得反硝化速率均比 A/A/O 系统所测比速率较高值 $5.99 \text{ g NO}_3^-\text{-N/kg MLSS}\cdot\text{h}^{[7]}$ 高出许多 (34% 以上)。在投加硝酸盐进入缺氧状态后的 COD_{Cr} 变化趋势相同: 先较大幅度下降, 继而略微上升, 然后出现第二次下降。出现这种情况可能是投加硝酸盐后污泥的活性增强而产生初期吸附现象 (15—30 min 内), 与厌氧状态 COD_{Cr} 变化相类似。另外, 缺氧段 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化速率大小均有折点出现, 但折点的出现时间不同, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 变化曲线的折点出现在进入缺氧段 5—15 min, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} = 2\text{—}3 \text{ mg/L}$ 时; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 变化曲线的折点则延后 30—60 min, 并且与 NO_3^- 浓度无关。反硝化除磷过程中 PO_4^{3-} 的去除及 NO_3^- 的转化应该是同步进行的, 出现上述情况可能同样是活性污泥对 PO_4^{3-} 产生吸附作用而使混合液中的 PO_4^{3-} 急剧降低。

4 结 论

(1) DPB 细菌经厌氧缺氧状态交替循环可实现反硝化除磷: 在厌氧状态释磷储存碳源物质; 在缺氧条件下, 将 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转变成 N_2 时从污水中吸磷, 同时完成反硝化。

(2) 厌氧初期 DPB 细菌可快速降低污水 COD_{Cr} 值及释磷: 5—10 min 内 COD_{Cr} 可降低 30%—50%,

10—15 min 内释磷速率为 3.25—8.33 g PO_4^{3-} -P/kg MLSS ·h, 而 15—90 min 内释磷速率仅为 0.53—2.4 g PO_4^{3-} -P/kg MLSS ·h; 厌氧时间可控制在 60 min 内。

(3) 缺氧初期 DPB 细菌能快速吸磷, 但要保持出水 PO_4^{3-} 低浓度尚需一定时间。缺氧段初期 5—15 min 试验测得吸磷速率为 16.55—34.76 g PO_4^{3-} -P/kg MLSS ·h, 一般 PO_4^{3-} -P 浓度在 5—15 min 后降至 2—3 mg/L, 随后吸磷速率减小为 1.04—1.63 g PO_4^{3-} -P/kg MLSS ·h, 若降至一级排放标准 PO_4^{3-} -P < 0.5 mg/L, 尚需 1 h 左右时间。

(4) 完全脱氮除磷要求 N 和 P 有一定比例, 否则 NO_3^- 不足, 吸磷不完全, 使出水 PO_4^{3-} 升高; 反之, NO_3^- 过量将造成反硝化不彻底, 出水有 NO_3^- 。

(5) 反硝化聚磷系统的比反硝化速率较高, 比 A/A/O 系统高 34 % 以上。

参考文献

- [1] Bortone G, et al. Biological anoxic phosphorus removal - the dephanox process. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(1—2): 119—128
- [2] Mino T, Van Loosdrecht M C M, Heijnen JJ. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. Water Research, 1998, 32: 3193—3207
- [3] 杨造燕, 刘刚等. 厌氧快速吸收有机物的两种能量来源研究. 中国给水排水, 1998, 14(5): 1—3
- [4] 张唯. 生物除磷机理及试验研究. 环境工程, 1999, 17(5): 17—18
- [5] Kuba T, Murn leitner E, et al. A metabolic model for the biological phosphorus removal by denitrifying organisms. Biotech. Bioeng., 1996, 52: 685—695
- [6] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- [7] 毕学军, 高延耀. 缺氧/厌氧/好氧工艺的脱氮除磷研究. 上海环境科学, 1999, 18(1): 19—21

(责任编辑: 刘 颖)

(上接第 71 页)

- [4] Nagadomi, H., Takahasi, T. Simultaneous removal of chemical oxygen demand nitrate in aerobic treatment of sewage wastewater using an immobilized photosynthetic bacterium of porous ceramic plates. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2000, 16(1): 57—62
- [5] 赵兴利. 固定化硝化菌去除废水中氨氮工艺的研究. 环境科学, 1999, 20(1): 39—42
- [6] 葛文准. 固定化细胞法处理氨氮废水. 上海环境科学, 1995, 14(4): 10—13
- [7] 张彤等. 固定化细胞脱氮. 上海环境科学, 2000, 19(5): 225—227
- [8] 曹国民等. 新型固定化细胞膜反应器脱氮研究. 环境科学学报, 2001, 21(2): 189—193
- [9] 王新等. 固定化细胞技术的研究与进展. 农业环境保护, 2001, 20(2): 120—122
- [10] 郑耀通等. 固定化光合细菌净化养鱼水质的试验. 中国水产科学, 1999, 6(4): 55—58
- [11] 席淑琪等. 固定化污泥除磷的初步研究. 污染防治技术, 1999, 12(4): 233—234, 248
- [12] J. de la Nouee, D. Proulx. Tertiary treatment of urban wastewaters by chitosan-immobilized *phormidium* sp. Presented at 4. International Meeting of the Society for Applied Algology, Villeneuve d'Ascq (France), 15—17 Sep 1987. Publ. by: EL SEVIER APPLIED SCIENCE, BARKING, ESSEX(UK), 1988, 159—168
- [13] 严国安等. 固定化栅藻对污水的净化及其生理特征的变化. 中国环境科学, 1995, 15(1): 10—13
- [14] Canizares R O, et al. Free and immobilized cultures of spirulina maxima for swine waste treatment. Biotechnol. Lett., 1993, 15(3): 321—326
- [15] Travieso L, et al. Experiments on immobilization of microalgae for nutrient removal in wastewater treatment. Biosource Technol., 1996, 55(3): 181—186
- [16] Codoba L L and Sanchez-Hernandez E. Final treatment for cattle manure using immobilized microalgae. I study of the support media. Resour. Conserv. Recycl., 1995, 13(3—4): 167—182

(责任编辑: 刘 颖)