第35卷 第3期 北京工业大学学报 Vol.35 No.3
2009年 3月 JOURNAL OF BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Mar. 2009

硝酸盐氮对反硝化除磷的影响及过程控制

荣宏伟[1,2], 彭永臻[1], 张朝升[2], 张 红[2], 马 勇[1]
(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124;
2. 广州大学 土木工程学院, 广州 510006)

摘 要: 针对南方地区低碳城市污水的特点,探讨了 $\rho(NO_3^- -N)$ 及其投加方式对 DPB 反硝化除磷的影响,并利用在线监测技术提出相应的优化控制策略. 结果表明,$\rho(NO_3^- -N)$ 过高或过低,均会降低 DPB 的反硝化除磷效率,为保证 DPB 的高效除磷效果,应投加适宜的 $\rho(NO_3^- -N)$;通过对 V(ORP)与 pH 的在线监测发现,在反硝化除磷过程中,硝酸盐不足量时,pH 在硝酸盐消耗完毕、缺氧吸磷结束时出现折点;$NO_3^- -N$ 足量时,pH 在缺氧吸磷结束时出现平台区,pH 可以指示反硝化吸磷情况,对工艺的运行工况进行优化控制. 而 V(ORP)未出现指示反硝化和缺氧吸磷结束的特征点,无法作为反硝化吸磷过程的控制参数;$NO_3^- -N$ 的投加方式不影响反硝化除磷效率,但随投加次数增加,尤其是连续低浓度投加的方式,更有利于提高脱氮效果,降低系统内 $NO_2^- -N$ 的积累量.

关键词: 反硝化除磷; 硝酸盐氮; pH; 投加方式
中图分类号: X 703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0254-0037(2009)03-0385-06

反硝化除磷理论打破了传统脱氮除磷机理所认为的脱氮除磷必须分别由专性反硝化菌和专性聚磷菌来完成的理念,利用反硝化除磷菌(denireifying phosphorus removing bacteria, DPB),在缺氧条件下以 $NO_3^- -N$ 为电子受体同时完成反硝化与吸磷作用,将反硝化脱氮和生物除磷 2 个原本独立的过程合二为一,不仅有效地克服了传统生物脱氮除磷工艺中所出现的泥龄、碳源、硝化和反硝化、释磷和吸磷之间的矛盾问题,而且可节省曝气量和减少剩余污泥量[1-3]. 硝态氮作为反硝化吸磷的电子受体已不再被单纯地视为除磷工艺的抑制性因素,而是反硝化除磷反应得以有效进行的必备条件,其投放的底物质量浓度和投加方式的变化均会对系统反硝化除磷脱氮效果造成一定影响[4-7]. 本试验针对南方地区低碳城市污水的特点,探讨了 $\rho(NO_3^- -N)$ 及其投加方式对 DPB 反硝化除磷的影响,并利用在线监测技术提出相应的优化控制策略,为反硝化除磷工艺处理南方地区低碳城市污水提供参数和奠定试验依据.

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验采用有效容积为 10 L 的 SBR 反应器(见图 1),厌氧与缺氧运行下以搅拌器缓慢搅拌,保持污泥处于均匀悬浮状态,同时采用在线监测仪监测过程中 V(ORP)与 pH 值.

1.2 试验用水

实验采用人工模拟配制广州地区城市污水,向配水中投加 NaAc、K_2HPO_4 和 KNO_3 获得不同质量浓度的 COD、TP 和 NO_3-N,同时加入 $\rho(NH_4Cl)$ 104 mg/L、$\rho(CaCl_2)$ 32 mg/L、$\rho(MgSO_4)$ 60 mg/L、$\rho(FeSO_4)$ 1.2 mg/L、微量元素溶液 1 mL/L. 试验中控制进水 ρ(COD)为 180 mg/L 左右,ρ(TP)为 7.0

收稿日期: 2007-09-07.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878058); 广东省自然科学基金资助项目(8151009101000015); 国家自然科学基金资助项目(50808004); 国家自然科学基金-海外青年学者合作研究基金资助项目(50628808).
作者简介: 荣宏伟(1973-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 副教授.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

mg/L 左右，pH 值为 6.8～7.2，水温保持在 25～30 ℃.

1.3 反硝化除磷污泥的培养与驯化

试验污泥取自广州猎德污水处理厂回流污泥，采用 2 阶段的培养驯化过程. 第 1 阶段在 SBR 反应器中运行厌氧/好氧工艺，进行好氧除磷菌的驯化培养，强化系统污泥的好氧除磷特性. 该阶段共运行了 30 个周期后，出水 ρ(TP)低于 0.5 mg/L，去除率达到 94.7%，说明此时活性污泥系统的好氧除磷性能得到有效强化，好氧除磷菌(PAOs)得到了有效富集. 第 2 阶段在厌氧/缺氧/好氧条件下，逐步延长缺氧时间，相应增加硝酸盐浓度，同时缩短后续好氧时间，进行污泥反硝化除磷性能的强化. 该阶段共运行 46 个周期，缺氧吸磷量占吸磷总量的比例从第 5 周期的 13.70%增加到第 40 周期的 99.16%，厌氧释放的磷在缺氧段达到了高效的吸收，表明第 2 阶段的强化使 DPB 得到有效地增殖. 反硝化除磷效果稳定至 46 个周期时，完成该阶段的驯化，系统此时具有稳定的反硝化除磷性能，

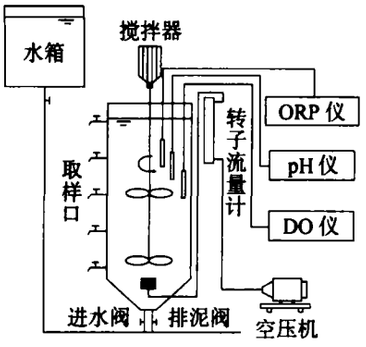

图 1 SBR 反应装置

Fig.1 Experiment apparatus of SBR

1.4 试验运行

SBR 系统中 ρ(MLSS)保持在 3.5 g/L 左右，系统运行采用厌氧 0.5 h，缺氧 3.0～3.5 h，在厌氧结束时投加不同量的硝酸钾来调节控制缺氧段进水的 $\rho(NO_3^--N)$. 对于缺氧反应结束时，吸磷不充分的工况，每周期在缺氧结束后补充好氧 1.0 h，用于氧化分解剩余的 PHB/PHV，便于下周期正常运行.

1.5 检测项目及方法

ρ(CODcr)测定采用重铬酸钾消解法；$\rho(NO_3^--N)$测定采用麝香草酚分光光度法；$\rho(NO_2^--N)$测定采用 N-(1-萘基)乙二胺光度法；ρ(TP)测定采用钼锑抗分光光度法；ρ(MLSS)测定采用滤纸称重法；V(ORP)、pH 测定采用德国 WTW 在线监测仪.

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐浓度对缺氧吸磷的影响

在厌氧释磷结束后，通过投加不同量的硝酸钾来调节控制缺氧反应进水的 $\rho(NO_3^--N)$分别为 5、15、25、30、35、40 和 45 mg/L，每个质量浓度下取多个处理效果稳定的 TP 吸收率平均值. 在其他试验条件不变的情况下，考察不同 $\rho(NO_3^--N)$对 DPB 的缺氧吸磷的影响. 结果如图 2 所示.

从图 2 可以发现，当缺氧反应进水的 $\rho(NO_3^--N)$低于 30 mg/L 时，DPB 的缺氧吸磷率随着 $\rho(NO_3^--N)$的增加而增加；$\rho(NO_3^--N)$由 30 mg/L 增加至 35 mg/L，DPB 的缺氧吸磷率已无明显增加而趋于稳定，均保持在 98%以上；而当进水 $\rho(NO_3^--N)$大于 35 mg/L 时，DPB 的缺氧吸磷率不仅没有继续增加，反而随着 $\rho(NO_3^--N)$增加而减小.

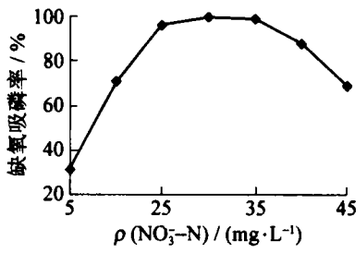

图 2 不同 $\rho(NO_3^--N)$下 DPB 的缺氧吸磷率

Fig.2 Effect of phosphorus uptake with DPB at different NO_3^--N concentration in the anoxic phase

为进一步了解 $\rho(NO_3^--N)$对缺氧吸磷率的影响，选取 $\rho(NO_3^--N)$分别为 15、25、35 和 45 mg/L 左右时的 4 个典型运行周期，考察 ρ(TP)、$\rho(NO_3^--N)$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和 $\rho(NO_2^- -N)$的变化情况，同时采用在线监测仪记录缺氧过程中 $V(ORP)$与 pH 的变化规律，其缺氧段吸磷情况如图 3 所示.

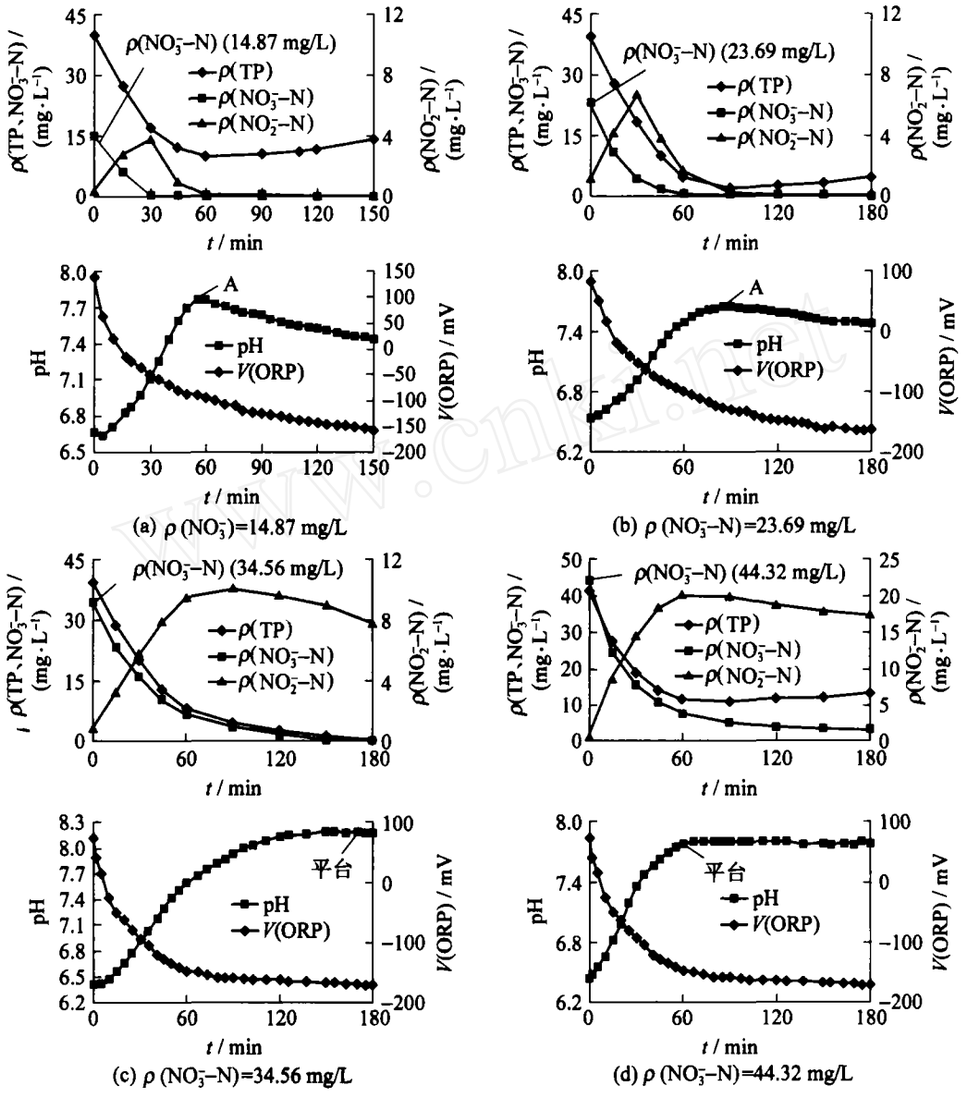

图 3　不同 $\rho(NO_3^- -N)$下典型周期内 $\rho(TP、NO_3^- -N)$和 $\rho(NO_2^- -N)$的变化及缺氧吸磷过程中 $V(ORP)$与 pH 的变化规律

Fig. 3　Changes of TP, NO_3^- -N and NO_2^- -N profiles at different NO_3^- -N concentration in a typical cycle and the variation of ORP and pH in the anoxic phase

由图 3 的变化规律看出，在缺氧反应进水的 $\rho(NO_3^- -N)$为 14.87 和 23.67 mg/L 时，NO_3^- -N 作为电子受体全部被消耗，用于缺氧吸磷，当 NO_3^- -N 耗尽后，出现了磷的二次释放. $\rho(NO_3^- -N)$为 34.56 mg/L 时，磷在缺氧段能被全部吸收，并有一定的 NO_2^- -N 积累. 在 3 种不同 $\rho(NO_3^- -N)$条件下，缺氧段内的吸磷量分别为 25.23、37.14 和 39.89 mg/L，相应脱氮量为 14.62、23.36 和 27.31 mg/L. $\rho(NO_3^- -N)$为 44.32 mg/L 时，在缺氧反应开始阶段能较好地利用 NO_3^- -N 进行反硝化吸磷，但随着反应进行到 1 h 后，虽然反硝化还在继续，而磷却不再下降，且略有上升，缺氧段内吸磷量仅为 30.6 mg/L，脱氮量为 24.51 mg/L. 另外，在 4 种不同进水 $\rho(NO_3^- -N)$的条件下，反硝化吸磷初始阶段出现 NO_2^- -N 的逐渐积累，且随着进水 $\rho(NO_3^- -N)$的增加，积累质量浓度越来越高，之后又逐渐降低，在 $\rho(NO_3^- -N)$为 44.32 mg/L 时高达 20.07 mg/L.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

试验结果表明,在偏低或偏高的 $\rho(NO_3^- -N)$下均不利于 DPB 的反硝化吸磷,为使 DPB 充分发挥其缺氧吸磷功能,存在一个适宜的 $\rho(NO_3^- -N)$范围. 若 $\rho(NO_3^- -N)$偏低,由于电子受体数量有限,PHB/PHV 分解不足,使缺氧吸磷量受到限制,无法保证磷的全部吸收;若 $\rho(NO_3^- -N)$适宜,$NO_3^- -N$ 作为电子受体被充分利用,PHB/PHV 会被完全分解,缺氧吸磷率达到最大,$NO_3^- -N$ 也得到有效地去除;若 $\rho(NO_3^- -N)$过量,理论上 $NO_3^- -N$ 也应作为电子受体完全氧化分解 PHB/PHV,缺氧吸磷率达到最大,只是 $NO_3^- -N$ 会有过剩,但实际情况却非如此,缺氧吸磷率反而明显下降. 其中主要原因是由于:1) DPB 在缺氧段内可将 $NO_3^- -N$ 还原为 $NO_2^- -N$,$\rho(NO_3^- -N)$偏高时,被还原的 $\rho(NO_2^- -N)$逐渐积累增高,当达到一定质量浓度后,$NO_2^- -N$ 抑制了 DPB 的吸磷活性[8],反硝化吸磷过程完全被抑制,使得缺氧吸磷率下降,甚至在缺氧段后期还出现了微弱的释磷现象;2) $\rho(NO_3^- -N)$过量时,还会使缺氧后剩余的 $NO_3^- -N$ 和 $NO_2^- -N$ 进入下一周期的厌氧段内,降低释磷量,致使缺氧吸磷率下降. 因此,在反硝化除磷过程中,缺氧段内投加适宜的 $\rho(NO_3^- -N)$,对提高 DPB 缺氧吸磷效率是非常重要的.

2.2 不同硝酸盐浓度条件下 ORP 与 PH 的变化规律

缺氧过程中适宜的 $\rho(NO_3^- -N)$能保证磷的高效吸收,但如果设置缺氧反应时间过长,不仅造成时间浪费,还会导致磷的二次释放;$\rho(NO_3^- -N)$过低,缺氧吸磷电子受体不足,缺氧吸磷量小,在反硝化结束后可能导致磷的二次释放,需要增加好氧时间来保证磷的吸收. 因此如能采用在线监测设备指示缺氧反应过程中不同 $\rho(NO_3-N)$下磷的吸收情况,对工艺进行优化控制无疑具有重要的意义.

通过对 5、25、35 和 45 mg/L 左右 4 个不同 $\rho(NO_3^- -N)$时缺氧吸磷过程中的 V(ORP)与 pH 在线监测,从图 3(a)、(b)中发现,在 $\rho(NO_3^- -N)$不足情况下,随着缺氧吸磷与反硝化作用的进行,pH 呈现上升趋势,当 $NO_3^- -N$ 和生成的 $NO_2^- -N$ 耗尽、缺氧吸磷结束并转为二次释磷时,pH 曲线出现了明显的折点(图 3(a)、(b)中所示 A 点),之后 pH 呈下降趋势. 从图 3(c)、(d)中可见,在 $\rho(NO_3^- -N)$适宜和过高的情况下,pH 在缺氧吸磷过程中呈上升趋势,至系统缺氧吸磷结束或受到抑制时,pH 变化趋于平缓,出现了平台(如图 3(c)、(d)所示). V(ORP)在不同 $\rho(NO_3^- -N)$的缺氧反应过程中持续下降,当 $\rho(NO_3^- -N)$较高时,V(ORP)在反应后期变化幅度平缓. 但无论硝酸盐足量与否,V(ORP)都没有出现指示缺氧吸磷和反硝化结束的特征点. 因此,在缺氧阶段,可以通过 pH 的折点或平台特征现象,将 pH 作为反硝化和缺氧吸磷结束的指示参数,对工艺的运行工况进行优化控制.

2.3 硝酸盐氮投加方式对反硝化除磷的影响

传统除磷工艺只能以好氧曝气方式提供电子受体,而反硝化除磷工艺却可采用投加不同 $\rho(NO_3^- -N)$和不同的投加方式等多种灵活的方式提供电子受体. 为研究投加方式对反硝化除磷的影响,试验采用了 3 种不同硝酸盐的投加方式:1 次投加、分批式投加和连续流投加. 其中 1 次投加是指在缺氧伊始将硝酸盐 1 次投加入反应器;分批式投加是指将 1 次投加的硝酸盐量分多次均等时间段地投加到反应器中,分批式投加分 2 种:2 次投加和 3 次投加;连续流投加是将 1 次投加的硝酸盐量采用蠕动泵调节转速控制时间连续投加入反应器,同时用搅拌器搅拌使污泥处于均匀混合状态. 所有投加方式中 $\rho(NO_3^- -N)$总投量控制在 30 mg/L 左右,缺氧反应时间 3 h. 试验结果如图 4 所示.

由图 4 中可看出,在厌氧释磷量基本相同的情况下,1 次投加、2 次投加、3 次投加和连续流投加 4 种不同硝酸盐的投加方式,缺氧结束时的 ρ(TP)分别为 0.37、0.52、0.43 和 0.48 mg/L,吸磷量分别为 41.51、42.05、41.99 和 42.18 mg/L,4 种投加工况下反硝化除磷的效果和吸磷量差别不大,但在缺氧反应的初始阶段反硝化吸磷速率却有明显差别. 在缺氧反应前 1.0 h 内,随投加次数的增加,反硝化平均吸磷速率分别为 8.96、8.12、7.04 和 6.62 mgP/(gMLSS·h),反硝化吸磷速率随投加次数的增加而减小. 而在缺氧反应过程中,随投加次数增加,反硝化的处理效果却越来越好,缺氧结束时脱氮量分别为 23.93、26.09、27.76 和 28.31 mg/L. 同时系统内 $NO_2^- -N$ 的积累量越来越少,1 次投加时,积累量高达 9.69 mg/L,而连续投加时降为 3.07 mg/L.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

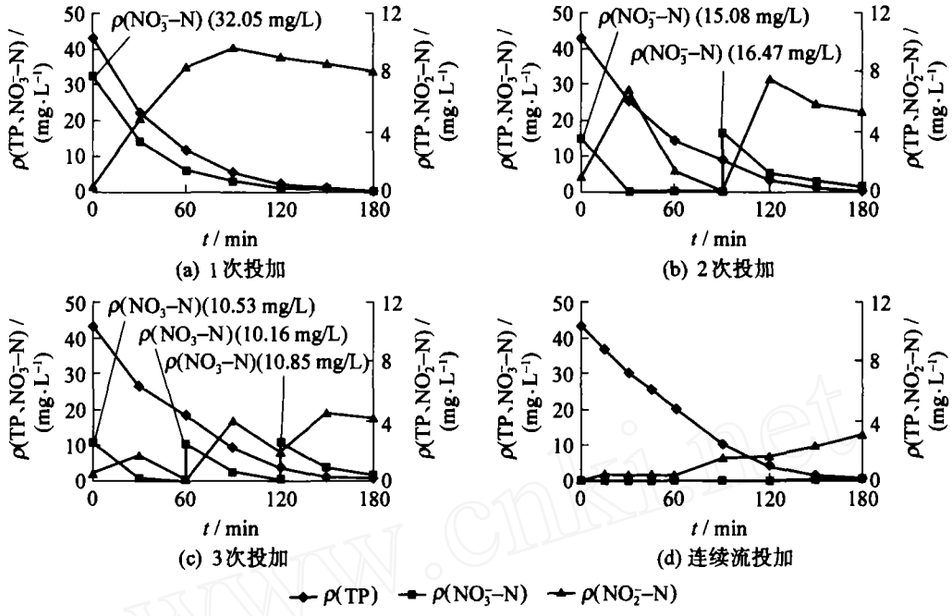

图 4　NO_3^- -N 投加方式对反硝化除磷的影响

Fig. 4　Effect of the different addition modes on the denitrifying phosphorus removal

试验结果表明，适宜质量浓度下的 NO_3^- -N 投加方式对反硝化除磷的影响基本不大，只是随投加次数的增加，缺氧反应的初始阶段吸磷速率显著降低．原因是在 NO_3-N 总量既定情况下，投加次数越多，每次投加的 $\rho(NO_3^-$ -N)就越低，$\rho(NO_3^-$ -N)梯度就越小，DPB 氧化分解 PHB/PHV 的反应推动力也随之降低，从而造成初始阶段吸磷速率的降低．但 DPB 的吸磷容量是由厌氧释磷量和电子受体质量浓度所决定，在释磷量相同和总电子受体质量浓度的情况下，只要保证足够的缺氧反应时间，DPB 的反硝化除磷效率是不会受到影响的．同时，随投加次数增加，尤其是连续低质量浓度投加的方式，更有利于提高脱氮效果．在低 $\rho(NO_3^-$ -N)的条件下，DPB 更容易将 NO_3^- -N 完全还原而减少产生中间产物 NO_2^- -N，在一定程度上可消除 NO_2^- -N 对 DPB 的影响．因此，硝酸盐氮投加方式对 DPB 的影响类似于 ρ(DO)对好氧 PAOs 的影响，只影响其反应速率和时间而不影响其除磷效率．

3　结论

1）缺氧段，$\rho(NO_3^-$ -N)是影响缺氧吸磷效果的关键因素，$\rho(NO_3^-$ -N)过高或过低均会降低 DPB 的反硝化除磷效率，为保证 DPB 的高效除磷效果，应投加适宜的 $\rho(NO_3^-$ -N)．

2）在反硝化除磷过程中，NO_3^- -N 不足量时，pH 在 NO_3^- -N 消耗完毕、缺氧吸磷结束时出现折点；NO_3^- -N 足量时，pH 在缺氧吸磷结束时出现平台区，说明 pH 可以指示反硝化吸磷情况，对工艺的运行工况进行优化控制．而 V(ORP)未出现指示反硝化和缺氧吸磷结束的特征点，无法作为反硝化吸磷过程的控制参数．

3）NO_3^- -N 的投加方式不影响反硝化除磷效率，但随投加次数增加，尤其是连续低质量浓度投加的方式，更有利于提高脱氮效果，降低系统内 NO_2^- -N 的积累量．

参考文献：

[1] KUBA T, SMOLDERS G, LOOSDRECHT M, et al. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxiic sequencing batch reactor[J]. Wat Sci Tech, 1993, 27(5/6): 241-252.

[2] DAE S L, CHE O J, JONG M P. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

using single sludge system[J]. Wat Res, 2001, 35(16): 3968-3976.

[3] THIRD K A, BURNETT N, CORD-RUWISCH R. Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in an SBR[J]. Biotechnol Bioeng, 2003(b), 83: 706-720.

[4] THIRDA K A, GIBBSAB B, NEWLANDB M R, et al. Long-term aeration management for improved N-removal via SND in a sequencing batch reactor[J]. Wat Res, 2005, 39: 3523-3530.

[5] 王亚宜, 杜红, 彭永臻, 等. A_2N 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.
WANG Ya-yi, DU Hong, PENG Yong-zhen, et al. A_2N process for denitrifying phosphorus and nitrogen removal and its affecting factors[J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(9): 8-11. (in Chinese)

[6] 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]. Wat Res, 2006, 40(12): 2303-2310.

[7] SAITO T, BRDJANOVIC D, VAN LOSSDRECHT M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms[J]. Wat Res, 2004, 38(17): 3760-3768.

[8] MEINHOLD J, FILIPE C D M, DAIGGER G T, et al. Characterization of the denitrification fraction of phosphorus accumulating phosphate removal[J]. Wat Sci Tech, 1999, 39(1): 31-42.

Effects of Nitrate on Denitrifying Phosphorus Removing and the Process Control

RONG Hong-wei[1,2], PENG Yong-zhen[1], ZHANG Chao-sheng[2], ZHANG Hong[2], MA Yong[1]

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Civil Engineering, Guangzhou University. Guangzhou 510006, China)

Abstract: Based on the characteristics of low carbon source of municipal wastewater in the southern regions, this paper studied the effects of different concentration and addition mode of nitrate on denitrifying phosphorus removal with nitrate as electron acceptor, and it was specially studied that the control strategy with on-line monitoring V(ORP) and pH. The experiments showed that the higher or lower concentration of nitrate in anoxic phase can lower simultaneous phosphorus and nitrogen removal. In order to achieve good and stable simultaneous phosphorus and nitrogen removal over time, the concentration of nitrate should be in a proper range. With on-line monitoring V(ORP) and pH, there would be a turning point in pH when nitrate was used up and phosphorus uptake ended, if nitrate wasn't enough. When phosphorus uptake ended with nitrate enough, there was a plat in pH. So pH can reflect the condition of phosphorus uptake and denitrifying in anoxic phase and can be used to optimize and control denitrifying phosphorus removal processes. While there wasn't any characteristic point in V(ORP) to infer the condition of phosphorus uptake and denitrifying in anoxic phase, V(ORP) can't be the controlling parameter in denitrifying phosphorus removal processes. The addition mode of nitrate couldn't affect the efficiency of simultaneous phosphorus and nitrogen removal, but it was favorable to advance denitrification rate and decrease accumulation of nitrite along with addition number of frequency increasing and continuous addition with low concentration nitrate especially.

Key words: denitrifying phosphorus removal; nitrate; pH; addition mode

(责任编辑 张 蕾)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net