

文章编号:1672-058X(2012)01-0059-05

反硝化除磷过程中影响因素的探讨

张硕峰, 侯毛宇, 陈文松

(广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:介绍了反硝化除磷的机理和影响因素;讨论和分析了污泥龄、 NO_3^- 、 NO_2^- 、溶解氧和氧化还原电位、碳源、温度、MLSS、pH 等对反硝化除磷效果的影响,指出反硝化除磷工艺是适合可持续发展的绿色工艺。

关键词:反硝化除磷;反硝化聚磷菌(DPB);影响因素

中图分类号:0623.627

文献标志码:A

随着工、农业的发展和人民生活水平的提高,含有高浓度氮、磷物质的工业废水、生活污水和农田地表水径流,汇入湖泊、水库、河流和海湾水域,使藻类等水生植物大量繁殖,导致水体的富营养化,因此控制排放污水中的氮、磷含量越来越受到政府和公众的重视。20 世纪 80 年代,一些研究人员发现在厌氧、缺氧交替运行的系统中富集了一类兼有反硝化脱氮和除磷作用的微生物—反硝化聚磷菌(Denitrifying phosphorus removing bacteria, DPB),在缺氧环境下以 NO_3^- 作为最终电子受体,通过“一碳两用”途径来实现同步反硝化和过量吸磷,与传统脱氮除磷工艺相比,它不仅使 COD 耗量节省 50%、氧气耗量降低 30%,还可使污泥产量减少约 50%^[1-3],被视为一种可持续污水处理工艺,但是反硝化除磷过程中受到诸多因素的影响,在一定程度上限制了其在实际生产中的应用,因此对反硝化除磷过程中影响因素的研究具有重大的现实意义。

1 反硝化除磷机理

反硝化除磷机理与传统 A/O 法中利用聚磷菌除磷机理极为相似。在厌氧、缺氧交替运行条件下,活性污泥中会富集一类能以 NO_3^- 为电子受体的聚磷菌优势菌属,即 DPB。在厌氧条件下,DPB 分解细胞内的聚磷酸盐,同时产生 ATP,并利用 ATP 将废水中的脂肪酸等有机物摄入细胞,以聚- β -羟基丁酸(pHB)及糖原的形式贮存于细胞内,同时将分解聚磷酸盐产生的磷酸排除细胞外。当进入缺氧环境时,DPB 以 NO_3^- 为电子受体,分解菌体内贮存的 pHB,产生的能量(ATP)被用于聚磷菌的生长和过量摄取污水中的磷,在细胞内以聚磷酸盐的形式贮存磷和合成糖元质,并通过排泥达到除磷的目的。

2 反硝化除磷的主要影响因素

2.1 污泥龄(SRT)

污泥龄反映了活性污泥系统中微生物的生长状态、生长条件及世代周期等基本特性,是反硝化脱氮除磷设计、运行和研究中一项十分重要的技术参数。对于不同的处理工艺,最佳的污泥龄也不相同。在单级

污泥处理系统中,DPB、硝化菌、非聚磷异养菌存在同一污泥相中,共同经历厌氧、缺氧、好氧环境,泥龄须先考虑硝化菌,把系统污泥龄控制在一个狭窄范围内,可兼顾脱氮和除磷的需要,泥龄越长,硝化作用越明显,相反泥龄短,则除磷效果好;在双级污泥系统中,硝化菌独立于 DPB 而单独存在,硝化和反硝化聚磷的污泥龄可根据各自实际运行要求来选定。常飞等^[4]应用数学模式分析了泥龄对氮、磷去除效率的影响,研究表明,缩短泥龄可以提高系统的同化除磷能力,长泥龄的生物除磷系统单靠生物作用以期达到完全除磷是几乎不可能的。徐伟锋等^[5]以小试规模 A_2/O 工艺结合活性污泥数学模型(ASM2D),考察了实际污水中污泥龄为 8、10、12 和 15 d 时对脱氮除磷的影响,结果表明:随着污泥龄的延长,反硝化除磷效果越好,其中以 12 d 时脱氮除磷效率为最高,15 d 时效果变差。Merzouki 等^[6]人报道: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 SRT = 7.5 d 时高 1.8 倍),这是因为较短的 SRT 使反应器中的聚磷菌被淘汰。综合考虑上述情况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所获得。

2.2 NO_3^-

2.2.1 NO_3^- 对厌氧释磷的影响

有资料表明,当 NO_3^- 和碳源共存于同一反应器时将对反硝化除磷产生不利影响^[7]。在厌氧段存在 NO_3^- ,反硝化菌就能优先利用碳源进行反硝化反应从而会抑制反硝化聚磷菌磷的释放,从而无法为缺氧段的反硝化除磷提供充足的 pHB。刘慧等^[8]研究表明在反硝化除磷过程中进水 NO_3^- 浓度应小于 1.5 mg/L,否则会对释磷量和释磷速率产生很大影响,并随着 NO_3^- 浓度的升高而下降。

2.2.2 NO_3^- 对缺氧反硝化除磷的影响

在碳源充足的情况下,不同的 NO_3^- 浓度会对反硝化聚磷菌的吸磷造成影响。 NO_3^- 浓度在一定范围内,硝酸盐浓度越高反硝化吸磷量越大。李勇智等^[9]采用 SBR 工艺研究硝酸盐浓度对反硝化除磷的影响,缺氧段分别向 3 个 SBR 反应器入硝酸盐 30、44.2、60 mg/L,出水磷浓度分别为 11.4、0.5 和 0.44 mg/L,可见较高的硝酸盐浓度有利于反硝化除磷效率及反应速率的提高。傅金祥等^[10]采用 AA-SBR 工艺研究电子受体质量浓度对反硝化除磷过程的影响,研究发现,当缺氧段初始 NO_3^- 浓度小于 15 mg/L 时,TP 去除率小于 23%;当 NO_3^- 浓度在 25~45 mg/L 时,TP 去除率可以保持在 60% 以上,最高可达 70.4%;当 NO_3^- 浓度超过 55 mg/L 时,TP 去除率小于 34%,可见过低或过高的硝酸盐氮质量浓度会抑制反硝化过程中对磷的去除。缺氧段 NO_3^- 浓度过低,影响反硝化吸磷,而且会引起磷的“二次释放”,过高的 NO_3^- 浓度会抑制反硝化过程中对磷的去除^[11]。此外,较高的硝酸盐浓度将导致出水中营养物质的增加,同时也必将影响下一周期的厌氧放磷,导致反硝化除磷下降。资料表明反硝化除磷的 SBR 反应器硝酸盐出水浓度控制在 4 mg/L 以下为最佳,最多不可超过 7 mg/L,否则,系统除磷效果会迅速下降,甚至不再具有除磷效能^[8]。

硝酸盐的投加方式也会影响反硝化除磷效果。李勇智等^[9]采用一次性投加、流加的方式,反应体系均取得了理想的反硝化吸磷,但反硝化吸磷的速率却存在着较大差异,流加方式较一次性投加速率大;王振等^[10]研究发现,缺氧段 COD 浓度较高时,分批次投加硝酸盐可以获得比一次性投加硝酸盐更高的反硝化聚磷效率。

2.3 NO_2^-

亚硝酸盐可以作为电子受体进行反硝化吸磷一直备受关注,对其研究也比较深入,但是在缺氧段 NO_2^- 的最佳浓度和临界抑制浓度上存在很大分歧。傅金祥等^[11]研究表明亚硝酸盐质量浓度高于 16 mg/L 时就会抑制亚硝酸盐型反硝化聚磷菌的活性,总磷去除下降。而张晓洁等^[12]发现亚硝酸盐质量浓度为 20 mg/L 时吸磷量和吸磷速率均达到最高值,浓度高达 80 mg/L 时,也没有发现对反应的抑制作用。王爱杰等^[13]采用序批式反应器(SBR),以亚硝酸盐为电子受体研究反硝化除磷工艺的可行性,研究发现 NO_2^- 浓度在 (35 ± 5) mg/L 时效果较理想, NO_2^- 浓度在 55 mg/L 时还没有对聚磷菌产生抑制作用。

由于研究所选用的处理工艺、试验方法和实验条件等诸多方面各不相同,所得出的 NO_2^- 的最佳浓度和临界抑制浓度也不尽相同。因此认为进行研究时,应针对相应的污水水质,选择最适宜的工艺和试验方法,以实现经济、高效的除磷效果。

2.4 溶解氧(DO)和氧化还原电位

在反硝化除磷工艺中,厌氧条件控制的好坏直接关系到后续缺氧段反硝化除磷的效果。氧的存在不仅影响 DPB 的释磷能力及利用有机底物合成 pHB 的能力,而且由于氧的存在,促进了非聚磷菌的生长消耗有机底物,从而使 DPB 的生长受到抑制。一般厌氧段中的 DO 应严格控制在 0.2 mg/L 以下,氧化还原电位(ORP)值和磷含量之间呈良好的相关关系,能直观地反映 PO_4^{3-} 浓度的变化,从而能定量反映聚磷菌的性能特征,因此可把它作为厌氧释磷过程扰动的一个实时指标^[14]。当 ORP 为正值时聚磷菌不释磷,而当 ORP 为负值时绝对值越高则其释磷能力就越强。一般研究认为应把 ORP 控制在 $-200 \sim -300 \text{ mV}$ ^[15]。缺氧段的溶解氧浓度应严格控制在 0.5 mg/L 以下,因为分子态氧不仅与硝酸盐竞争成为电子受体,而且会抑制硝酸盐还原酶的合成和活性。

2.5 碳源

碳是微生物生长需要量最大的营养元素。在除磷脱氮系统中,碳源大多消耗于释磷、反硝化和异养菌正常代谢等方面,有机碳源浓度对厌氧段反硝化聚磷菌磷的释放量有很大的影响。黄健等^[16]研究表明,当 $\text{COD} > 800 \text{ mg/L}$ 时,最大放磷量达到 50 mg/L ,而 $\text{COD} < 200 \text{ mg/L}$ 时,反硝化除磷菌的最大放磷量还不到 5 mg/L ;张红等^[17]也得出相似的结论,随着进水 COD 浓度从 80 mg/L 提高到 240 mg/L 厌氧释磷量增加,缺氧反硝化速率与吸磷速率增加。

进水 COD 浓度过低或过高都会影响缺氧段的反硝化除磷效果。当进水 COD 浓度较高时,厌氧段结束时残留的外碳源有机物浓度较高,会造成缺氧条件下 COD 和硝酸盐同时存在的局面,反硝化细菌就会优先利用外碳源作为电子供体进行传统的反硝化,抑制了 DPB 的反硝化聚磷活动,从而造成了高 COD 浓度条件下反硝化彻底而除磷率较低的状态。当进水 COD 浓度过低时,厌氧合成的内碳源 pHB 很低,这种情况使缺氧阶段没有足够的可利用的胞内碳源 pHB 进行反硝化吸磷,同时也不可能发生外碳源反硝化,因此,磷酸盐和硝酸盐去除率很低,甚至不能去除。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硝酸盐和亚硝酸盐的浓度降低却不发生吸磷反应^[18]。

释磷菌利用不同基质对磷的释放率存在着明显的差异。A. Wachtmeister 等^[18]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。王亚宜等^[19]以生活污水、乙酸以及细胞内碳源作为有机底物,利用批量静态试验展开对比研究,结果表明:污水中的挥发性有机物含量越高,厌氧段初始的放磷速率越快,放磷越充分。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聚磷菌的释磷量。反硝化除磷菌最大放磷量所需时间也碳源浓度有关。资料表明,随着 COD 质量浓度的降低,放磷所需时间也在减少,当 COD 的质量浓度从 $440 \sim 110 \text{ mg/L}$ 时,所需时间则从 $120 \sim 10 \text{ min}$ ^[16]。

2.6 温度

温度对反硝化聚磷菌影响不大,但是温度的变化会影响厌氧放磷和缺氧吸磷的速率。王亚宜等^[19]考察分析了两种温度条件下:正常温度($25 \sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$)和低温($8 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$)下 DPB 的反硝化吸磷情况,发现反应系统在低温条件下将减小厌氧放磷和缺氧吸磷的生化反应速率,但并不对反硝化聚磷菌产生完全抑制作用,认为低温对系统整体吸磷效果的负面影响不大。鲍林林等^[20]结果表明,反硝化聚磷菌属于低温耐冷菌,低温冲击对缺氧吸磷的影响并不大, $10、20、30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的最终吸磷量都很接近, $3 \text{ }^\circ\text{C}$ 时吸磷也并没有停止。吉芳英等^[21]研究结果表明反硝化除磷适宜温度范围为 $18 \sim 37 \text{ }^\circ\text{C}$,在此温度范围内反硝化除磷速率随温度升高而

提高,而且温度变化基本上不影响反硝化除磷系统 PO_4^{3-} 去除量和 NO_3^- 转化量之间的定量关系。李捷等^[22] 研究也发现在一定范围内,随着温度的升高, NO_3^- 反硝化除磷和脱氮速率均加快,但消耗单位氮的吸磷量却下降,他们还发现 NO_3^- 对聚磷菌的抑制浓度并非为定值,而是随温度而上升,随温度的升高, NO_3^- 反硝化脱氮速率增加,而吸磷速率却未表现出明显。

2.7 MLSS

通常系统中 MLSS 越大,说明 DPB 含量越多,厌氧释磷阶段的释磷量和释磷速率越大,并且在缺氧段的吸磷率也会提高,但有研究发现 MLSS 过高或过低都会影响反硝化除磷的效果。MLSS 过小,DPB 在厌氧段释磷不完全,使得 DPB 体内 pHB 合成受到限制,进而影响到缺氧段 DPB 利用 pHB 反硝化除磷。MLSS 过高会导致反硝化吸磷反应后期出现磷的二次释放,也将带来污泥处理费用增加的问题。在缺氧段随着污泥质量浓度的增加,吸磷量和吸磷速率都随之提高,但单位污泥对磷的吸收速率不但没有增高反而降低, NO_3^- 转化为 NO_2^- 的量也逐渐增加,累积量和污泥质量浓度成正比^[20]。田西满等^[23] 也证明了上述观点,在缺氧段初期,MLSS 浓度越高,吸磷速率越快,后期高浓度的 MLSS 会发生磷的二次释放,研究表明 MLSS 为 4 000 mg/L 左右时,系统的除磷效果最佳。

2.8 pH

pH 值对厌氧释磷和缺氧吸磷均会产生影响。在厌氧释磷过程中,随 pH (pH = 6 ~ 8) 的增大,P/C 的值也随之提高即消耗单位挥发性脂肪酸(VFAs) 将会有更多的磷释放,当 pH 值到 8 以上时发生了磷酸盐的沉淀,影响到正常的放磷反应。对于缺氧吸磷,当 pH > 8 时,磷浓度会因化学沉淀作用而大幅下降,导致无法正确判断磷是通过生物作用去除,还是通过化学沉淀去除^[24]。王爱杰等^[13] 采用序批式反应器(SBR),以亚硝酸盐为电子受体研究进水 pH 值对反硝化除磷工艺的影响,研究表明:pH 值过高或过低均不利于反硝化除磷菌吸收磷,当 NO_2^- 浓度在 35.5 mg/L、厌氧段进水 pH 值为 8.0 ± 0.1 、缺氧段进水 pH 值为 7.2 ± 0.1 、COD 浓度为 400 mg/L 时,反硝化除磷效果最佳。任南琪等^[25] 采用厌氧、缺氧 SBR 反应器研究了厌氧段和缺氧段 pH 值变化对以硝酸盐作为电子受体的反硝化除磷过程的影响,研究表明:当厌氧段 pH = 8.0、缺氧段 pH = 7.0 ± 0.1 时,脱氮除磷效果最好。

2.9 C/N 和 C/P 值

C/N 比对反硝化除磷系统的运行效果影响很大,控制 C/N 比实际上就是控制了系统中反硝化菌和反硝化除磷菌(DPB)这两类菌的优势生长。按照理想的除磷理论,碳源(电子供体)和氧化剂(电子受体)不能同时出现,否则脱氮和除磷的效果都会受到影响^[6],因此需要平衡进水的 C、N 和 P 最佳比例以达到最佳的处理效果。当进水 C/N 值较高时,由于 NO_3^- 量不足将导致吸磷不完全而使出水的磷含量偏高;碳源的过量使得在后续的缺氧段过剩碳源被用于反硝化菌进行反硝化而未进行吸磷。当进水 C/N 值较低时,碳源不足将导致厌氧段释磷不充分,影响反硝化除磷的效果,而 NO_3^- 过量而造成反硝化不彻底。1996 年,Kuba 在考察 A_2NSBR 工艺的运行特征时发现其最佳 C/N 值为 3.4,此时除磷率几乎达到 100%。当 C/N 值高于此值时(硝酸盐量不足)可在缺氧段后引入一个短时曝气(以 O_2 作为电子受体)将残留的磷去除;当 C/N 值低于此值时可通过外加碳源来去除过量的硝酸盐。1999 年,G. Bortone 在对 Dephanox 和 JHB 两工艺进行对比试验中得到两者在不同 C/N 值时的除磷率。因此在实际污水处理中应该根据当地的污水进水情况通过试验来确定最佳 C、N 和 P 的比例。

3 小 结

反硝化除磷工艺被誉为适合可持续发展的绿色工艺,它将反硝化脱氮和生物除磷有机地合二为一,能够节省碳源和曝气量,减少污泥产量等优点,具有广阔的发展前景,可以有效解决我国南方城市污水 C/N 或

C/P 比偏低的问题。但由于系统对于 O_2 、 NO_3^- 等的控制要求较高,今后尚需研究开发各种在线检测技术以提高处理工艺的可控性。

参考文献:

- [1] KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C M. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of nitrification in a two-sludge system[J]. *Wat Res*,1996,42 (1-2):1702-1710
- [2] KUBA T, VAN L C M, BRANDSE F A, et al. Occurrence of denitrifying phosphorus removal bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants[J]. *Wat Res*,1997,31(4):777-786
- [3] BORTONE G, MARSILI L S, TILCHE A, et al. Anoxic phosphate uptake in the dephanox process[J]. *Wat Sci Tech*,1999,40(4-5):177-183
- [4] 常飞,操家顺,徐续,等. 泥龄对反硝化除磷脱氮系统效率的影响分析[J]. *水资源保护*,2004(5):29-30
- [5] 徐伟锋,顾国维,陈银广. SRT 对 A_2/O 工艺脱氮除磷的影响[J]. *水处理技术*,2007,33(9):68-69
- [6] 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]. *Wal Sci Tech*,2001,43(3):91-194
- [7] SORM R, BORTONE G. Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal activated sludge system J]. *Wat Res*,1996,30(7):1573-1584
- [8] 刘慧,米海蓉. 硝氮对反硝化除磷系统效率的影响[J]. *大庆石油学院学报*,2006,30(4):43-45
- [9] 李勇智,彭永臻,张艳萍,等. 硝酸盐浓度及投加方式对反硝化除磷的影响[J]. *环境污染与防治*,2003,25(6):323-325
- [10] 王振,袁林江,刘爽. 进水方式及水质对厌氧/缺氧系统反硝化聚磷的影响研究[J]. *水处理技术*,2009,35(8):35-38
- [11] 傅金祥,王颖,池福强,等. 电子受体质量浓度对反硝化除磷过程的影响[J]. *沈阳建筑大学学报:自然科学版*,2007,23(5):806-808
- [12] 张晓洁,周少奇,丁进军,等. 不同电子受体影响下的反硝化除磷过程[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*,2007,35(6):120-125
- [13] 王爱杰,吴丽红,任南琪,等. 亚硝酸盐为电子受体反硝化除磷工艺的可行性[J]. *中国环境科学*,2005,25(5):515-518
- [14] 王亚宜,王淑莹,彭永臻,等. 反硝化除磷理论、工艺及影响因素[J]. *中国给水排水*,2003,19(1):34-35
- [15] 赵耘攀,刘振鸿. SBR 工艺脱氮除磷研究进展[J]. *工业用水与废水*,2002,33(4):7-10
- [16] 黄健,张华,杨伟伟. 碳源对反硝化除磷的影响[J]. *合肥工业大学学报:自然科学版*,2006,29(12):1587-1591
- [17] 张红,张朝升,荣宏伟,等. 有机碳源浓度对反硝化除磷的影响研究[J]. *广州大学学报:自然科学版*,2006,8(6):73-75
- [18] WACHTMEISTER A, KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C, et al. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge[J]. *Wat Res*,1997,31(3):471-478
- [19] 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):186-191
- [20] 鲍林林,李相昆,李冬,等. 温度和污泥质量浓度对反硝化除磷的影响[J]. *哈尔滨商业大学学报:自然科学版*,2008,24(4):400-403
- [21] 吉芳英,高茜,袁春华. 温度和 COD 对 SBR 反硝化同时除磷系统除磷能力的影响[J]. *安全与环境学报*,2005(6):30-33
- [22] 李捷,张杰. 温度对 A/O 工艺反硝化除磷效果的影响[J]. *中国给水排水*,2008,24(9):99-100
- [23] 田西满,李亚峰,张婷,等. MLSS 和温度对以 NO_2^-N 为电子受体的反硝化除磷的影响研究[J]. *辽宁化工*,2010,39(1):12-14
- [24] 王亚宜,王淑莹,彭永臻. MLSS、pH 及 NO_2^-N 对反硝化除磷的影响[J]. *中国给水排水*,2005,21(7):47-51
- [25] 任南琪,陈鸣岐. pH 值对反硝化除磷的影响[J]. *黑龙江科技学院学报*,2004,14(5):284-286