

COD、 NO_3^- - N 与后置曝气对 A_2 SBR 反硝化除磷的影响

张兰河¹⁻³, 刘 强², 贾艳萍², 马 军^{1,3}

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, zhanglanhe@163.com; 2. 东北电力大学 化学工程学院, 132012 吉林 吉林; 3. 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为考察 COD、硝态氮及后置曝气对反硝化除磷系统的影响, 采用 A_2 SBR 工艺进行长期实验室研究. 结果表明: 在进水 COD 质量浓度为 200 ~ 250 mg/L 和磷酸盐质量浓度为 4 ~ 6 mg/L 时, 厌氧段出水 COD 去除率达 80%, 缺氧段磷酸盐去除率达 92%; 在缺氧段, 硝态氮进水质量浓度为 35 mg/L 时, 磷酸盐出水质量浓度最低为 0.34 mg/L, NO_3^- - N 去除率达 98.4%. 后置曝气能够有效去除水中残余磷酸盐, 使磷酸盐的去除率高达 99%, 并且能够明显改善污泥的沉降性能.

关键词: 反硝化除磷; COD; 硝态氮; 后置曝气

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367 - 6234(2011)06 - 0051 - 05

Effect of COD, NO_3^- - N and post - aeration on A_2 SBR denitrifying dephosphorization process

ZHANG Lan-he¹⁻³, LIU Qiang², JIA Yan-ping¹, MA Jun^{1,3}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, zhanglanhe@163.com; 2. School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, 132012 Jilin, Jilin, China; 3. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, 150090 Harbin, China)

Abstract: To investigate the effect of COD, NO_3^- - N and post-aerobic on denitrifying dephosphorization process, a lab experiment was carried out by using an anaerobic/anoxic sequencing batch reactor (A_2 SBR) for a long time. The results show that when the influent COD is between 200 to 250 mg/L and PO_4^{3-} - P is between 4 mg/L to 6 mg/L, the removal efficiency of anaerobic COD, anoxic PO_4^{3-} - P is 80% and 92%, respectively, and when the influent of NO_3^- - N is 35 mg/L, the effluent PO_4^{3-} - P concentration is lowest (0.34 mg/L) and the removal efficiency of PO_4^{3-} - P is 98.4%. Post-aeration can effectively remove the residual phosphate and the removal efficiency of PO_4^{3-} - P is up to 99%, meanwhile, post-aeration can significantly improve the sludge settling characteristics.

Key words: denitrifying dephosphorization; COD; NO_3^- - N; post-aeration

早期研究认为聚磷菌(PAO)不能利用硝态氮(NO_3^- - N)作为电子供体进行除磷,只能在好

氧的条件下进行生长和吸磷^[1], NO_3^- - N 也被认为是除磷过程中的有害物质^[2]. 然而, 最近研究发现, 有些 PAO 能够利用硝态氮作为电子受体进行除磷, COD 可以用来同时进行脱氮和除磷^[3-5], 即反硝化除磷. 国内外学者对反硝化除磷工艺进行了一些研究. 荣宏伟等^[6]采用 $(\text{AO})_2$ - SBBR 工艺处理低碳源城市污水, 在进水 $m(\text{BOD}_5)/m(\text{TN}) = 3$ 与 $m(\text{BOD}_5)/m(\text{TP}) = 17$

收稿日期: 2010 - 04 - 28.

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(QA201013); 吉林省科技发展计划应用基础研究项目(20090599).

作者简介: 张兰河(1971—), 男, 博士, 副教授;

马 军(1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

的条件下, $(AO)_2 - SBBR$ 工艺比 $AO - SBBR$ 工艺具有更好的同步脱氮除磷效果, 总磷去除率达 79.8%, 总氮去除率从 25.83% 提高到 51.26%。吴昌永等^[7]采用 A^2O 工艺处理低碳氮比为 7.89 的生活污水, 在厌氧/缺氧/好氧体积比为 1/1/2、水力停留时间 8 h、内回流比 300% 条件下, TN 和 SOP 去除率分别达 85.14% 和 93.13%, 缺氧吸磷占总吸磷量的 25.13%。Delia Teresa Sponza 等^[8]采用“厌氧-缺氧”方式处理工业污水, 当进水 COD 为 2 000 ~ 4 000 mg/L、 $NO_3^- - N$ 为 800 ~ 1 500 mg/L 时, 磷酸盐和硝酸盐的去除率均高于 90%。虽然这些学者对反硝化除磷工艺进行了一些理论研究, 但是由于采用的工艺与进水水质不同, 所得结论差别较大。

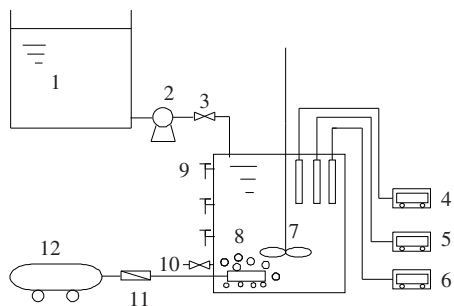
为了对反硝化除磷工艺进行系统的理论研究, 本研究采用 A_2SBR 工艺, 考察 COD、硝态氮质量浓度与后置曝气对 A_2SBR 工艺反硝化除磷效果的影响。

1 实验

1.1 实验装置

采用 7 套规格完全一致的 SBR 反应器进行反硝化除磷试验(分别为 1~7#)。1~4#反应器 COD 质量浓度分别控制为 150、200、250 和 300 mg/L, 硝态氮质量浓度均为 40 mg/L; 5~7#反应器 COD 质量浓度均为 200 mg/L, 硝态氮质量浓度分别控制为 30、35 和 40 mg/L。反应器工作容积均为 1.7 L。稳定运行阶段每天运行 3 个周期, 每个周期运行 8 h: ①进水(10 min); ②2.5 h 厌氧阶段; ③3.5 h 缺氧阶段: 一次性加入硝酸盐, 硝态氮质量浓度 30~40 mg/L; ④10 min 曝气; ⑤沉淀(90 min); ⑥排水(10 min)。实验装置如图 1 所示。

本实验污泥取自哈尔滨市文昌污水处理厂的二沉池, 该厂采用 A/O 工艺处理生活污水。污泥质量浓度为 2.5 g/L。温度 20~30℃, pH 控制在 6.8~8.0, 污泥龄控制在 20 d。



1—水箱; 2—进水泵; 3—进水管; 4—pH计; 5—DO仪; 6—ORP; 7—搅拌器; 8—曝气头; 9—取样口; 10—排泥阀; 11—转子流量计; 12—曝气泵。

图1 A_2SBR 工艺实验装置图

1.2 原水水质

实验采用人工配水, 乙酸钠作为碳源, 磷酸二氢钾作为磷源, 其中 COD 为 200 mg/L, $PO_4^{3-} - P$ 控制在 4~6 mg/L, 在缺氧段加入 $NO_3^- - N$ 、 NH_4Cl (0.02 g/L)、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.6 g/L)、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.07 g/L)、EDTA (0.01 g/L)。每升水中加入 2 mL 营养溶液, 营养溶液成分: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.5 g/L)、 H_3BO_3 (0.15 g/L)、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.03 g/L)、KI (0.03 g/L)、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.12 g/L)、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.15 g/L) 和 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.12 g/L)。

1.3 分析项目及方法

COD 采用重铬酸钾法、 $PO_4^{3-} - P$ 采用氯化亚锡还原光度法、 $NO_3^- - N$ 采用紫外分光光度法、MLSS 采用滤纸重量法、pH 采用 pHs-2C 型 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 A_2SBR 工艺稳定运行试验效果

污泥经过 1 个月的驯化, 实现了反硝化除磷系统的启动, 系统启动后稳定运行 1 个月。图 2 为 SBR 反应器稳定运行第 30 天 1 个周期内各污染物的变化。进水 COD 质量浓度为 200 mg/L, 磷酸盐质量浓度在 4~6 mg/L, 缺氧段加入的 $NO_3^- - N$ 为 40 mg/L。厌氧段 COD 在 0.5 h 内从 200 mg/L 降到 105.7 mg/L, $PO_4^{3-} - P$ 质量浓度从 4.67 mg/L 上升到 20.5 mg/L, 表明 DPB 能够高效利用 COD 合成 PHB 进行磷的释放。厌氧段结束后, 系统中的 COD 和 $PO_4^{3-} - P$ 质量浓度分别为 48.74 和 37.56 mg/L。在缺氧段开始 1 h 内 $NO_3^- - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 质量浓度分别从 40 和 37.56 mg/L 下降至 12.4 和 16.57 mg/L。在缺氧段结束时, 系统的 COD、 $NO_3^- - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 的去除率分别为 80.17%、90.3% 和 91%。在好氧段曝气 10 min 后, COD 和 $NO_3^- - N$ 的质量浓度分别为 38.95 和 3.88 mg/L, $PO_4^{3-} - P$ 质量浓度接近于零, 去除率接近 100%。

2.2 COD 质量浓度对反硝化除磷系统的影响

将驯化好的污泥等量分成 4 份, 分别放在 4 个 SBR 反应器中。在厌氧段开始时, COD 分别控制在 1#150、2#200、3#250 和 4#300 mg/L, 考察 COD 对反硝化除磷系统的影响, 该阶段的试验稳定运行 10 个周期。

图 3 表明不同质量浓度 COD 在一个周期内的变化。0~0.5 h 4 个 SBR 反应器中 COD 降解速

率均较高. 从 0.5 h 开始, COD 降解速率开始下降, 厌氧结束(2.5 h), 1#、2#、3# SBR 反应器 COD 质量浓度均保持稳定, 4# SBR 反应器 3 h 后达到稳定. 1~4# SBR 反应器最终 COD 的去除率分别为 79%、80%、81.6% 和 80.2%.

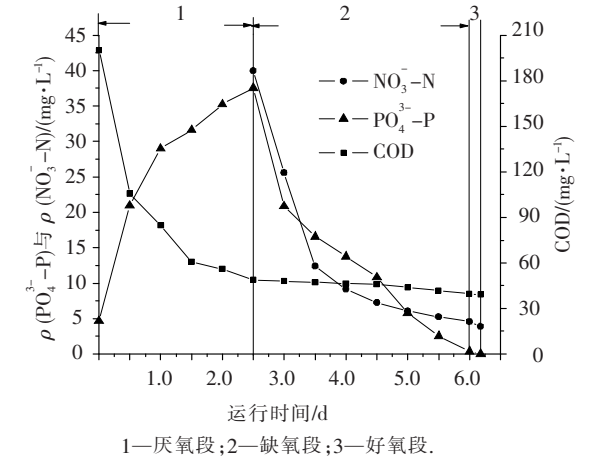


图2 启动后 COD、PO₄³⁻-P 与 NO₃⁻-N 随时间的变化

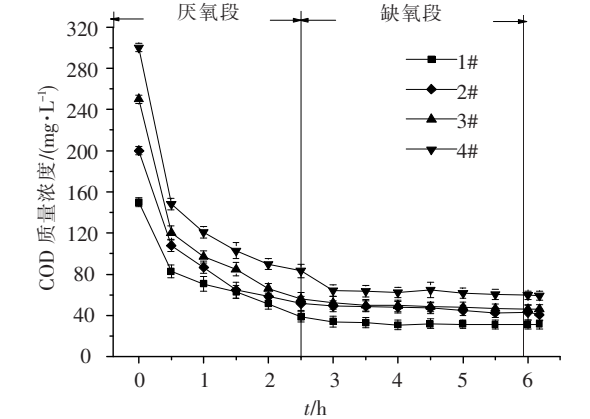


图3 一个运行周期 COD 随时间变化

图4表明1~4#反应器中磷酸盐的变化. 0~0.5 h 磷酸盐释磷量快速增加, 在厌氧结束后, 1~3# SBR 反应器磷酸盐质量浓度均达到最高, 而4#SBR 反应器在3 h 达到最高. 在缺氧段开始时, 4个反应器中投加硝酸盐, 其质量浓度控制在35 mg/L, 磷酸盐的质量浓度开始降低, 即 DPB 开始吸磷, 在缺氧段结束后, 1~4#反应器出水磷酸盐质量浓度分别为 2.56、0.40、0.37 和 3.62 mg/L, 其磷酸盐去除率分别为 51.78%、92.32%、92.97% 和 62.45%.

从图3、4对比可以看出, 1#反应器由于进水 COD 较低, 导致在厌氧段 DPB 污泥细胞内没有贮存足够的 PHB 颗粒, 在缺氧段缺少足够的能量从水体中吸收磷酸盐, 最终导致系统去除磷酸盐的能力较低. 4#反应器进水 COD 较高, 厌氧结束 COD 为 80.5 mg/L, 因此, 当加入硝酸盐时, 系统

优先进行传统的反硝化反应, 这时并未进行吸磷反应, 而是仍然存在释磷, 但释磷量较低. 当 COD 降到一定质量浓度(60 mg/L 左右)时, 再进行吸磷反应, 由于这时硝酸盐质量浓度较低, 最终导致磷的去除率较低. 2#和 3#反应器中 COD 质量浓度适宜(200~250 mg/L), 既未发现能量不足, 也未发生缺氧段 COD 质量浓度过高现象, 因此, 磷去除率较高.

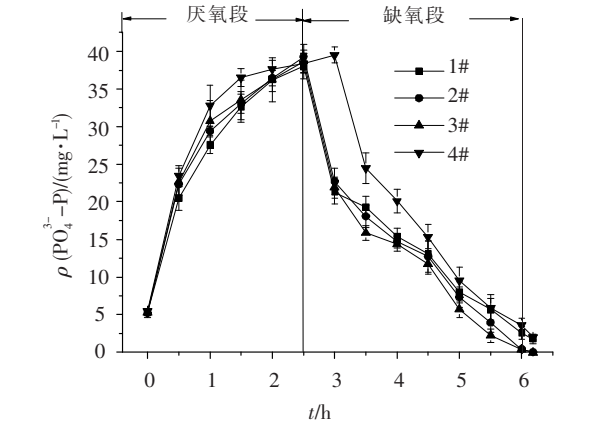


图4 一个运行周期 PO₄³⁻-P 随时间变化

为了证明 COD 的存在是否影响缺氧段的释磷, 在缺氧段开始同时加入硝酸盐和乙酸钠. 图5表明, 当缺氧段开始, 系统并未立即进行吸磷, 而进行少量释磷, 并在 1 h 内 COD 和硝态氮均迅速下降, 1 h 后系统开始吸磷. Koichi Soejima 等^[9]研究也发现, 在 AOA 工艺中好氧段开始加入一定质量浓度 COD, 可以导致好氧段不进行吸磷. A. Wachtmeister 等^[10]在研究电子受体和电子供体同时存在时发现在缺氧段存在 COD 时, 系统不进行吸磷, 而是进行反硝化反应, 只有当 COD 质量浓度很低时才开始进行吸磷.

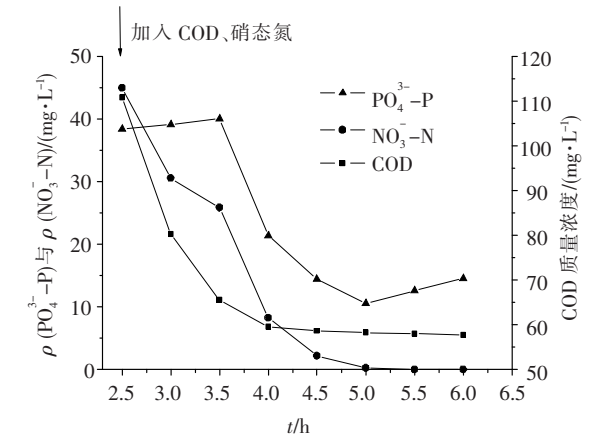


图5 一个运行周期 PO₄³⁻-P、NO₃⁻-N 和 COD 随时间的变化

2.3 硝态氮质量浓度对反硝化除磷的影响

厌氧结束后的污泥分成 3 份, 分别放置在 3

个SBR反应器(5~7#)中.缺氧段开始加入不同质量浓度的硝酸盐,考察硝酸盐对反硝化除磷效果的影响,该阶段稳定运行10个周期.

图6为硝态氮在缺氧段的变化.0~1 h 3个反应器的反硝化速率均较高.1 h开始反硝化速率开始降低.5.5 h时5#反应器硝态氮质量浓度达0.25 mg/L,说明其反硝化过程结束.缺氧结束时,3个反应器出水硝态氮分别为0、0.6和3.41 mg/L,硝态氮去除率分别为100%、98.3%和91.5%,这说明该系统反硝化效率较高.

图7为磷酸盐质量浓度在缺氧段的变化.加入硝酸盐后,3个系统开始吸磷.5#在5.5 h时,磷酸盐质量浓度达到最低0.52 mg/L,而在缺氧段最后0.5 h内(5.5~6.0 h),磷酸盐质量浓度开始上升,这表明再次发生了释磷现象.6#、7#反应器在缺氧结束后,吸磷结束.最终3个反应器磷酸盐出水质量浓度分别为2.34、0.34和0.45 mg/L.

从图6、7可以看出,在5.5 h时5#反应器中硝态氮与总磷质量浓度达到最低.在5.5~6.0 h中由于硝态氮质量浓度接近零,并且水中不存在溶解氧,该系统从缺氧状态变成厌氧状态,导致DPB污泥又开始释磷,但是这种释磷在缺少COD条件下进行,属于无效释磷,对系统有害.6#与7#反应器出水磷酸盐质量浓度较低,但是7#反应器硝态氮出水质量浓度为3.41 mg/L,高于6#硝态氮出水质量浓度(6#硝态氮出水质量浓度0.6 mg/L).

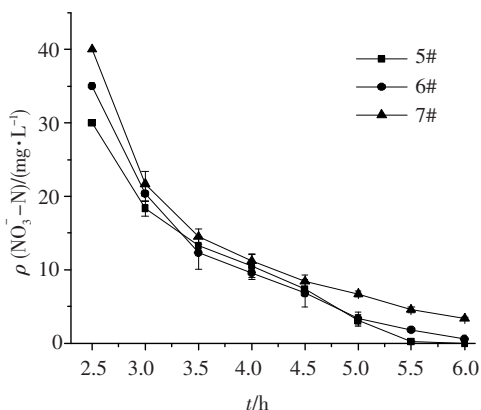


图6 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度随时间的变化

2.4 后置曝气对反硝化除磷效果的影响

如图8所示,当经过3.5 h的缺氧段后,磷酸盐质量浓度为0.4~0.6 mg/L,去除率达到91%左右.在3.5 h之后进行10 min曝气(控制DO质量浓度为1 mg/L),出水磷酸盐质量浓度下降至0.05 mg/L左右,去除率达99%.在缺氧段结束后,硝酸盐质量浓度为0.5 mg/L左右,不能够满

足去除水中磷酸盐的要求. DPB污泥不但可以利用硝酸盐,还可以用氧气来作为电子受体进行吸磷.并且DPB污泥利用氧气作为电子受体的效率比利用硝态氮作为电子受体高25%^[11],因此,能够快速去除水中残余的磷酸盐.

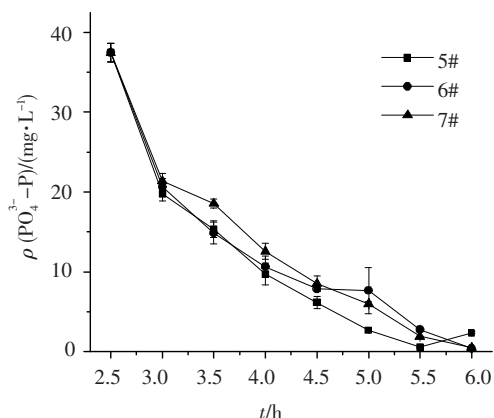


图7 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 质量浓度随时间的变化

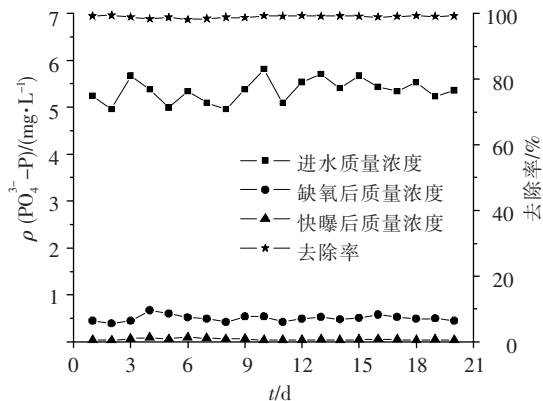


图8 后置曝气对磷酸盐去除率的影响

另外,实验发现当缺氧段反硝化过程结束后,产生的氮气附着在污泥上,导致污泥上浮.一部分污泥沉降在反应器的底部;一部分污泥漂浮在水体上面;还有一部分污泥上下浮动.如果闲置时间足够长,将会出现污泥整体上浮.当进行10 min的曝气后,能够有效地对氮气进行吹脱,使污泥的沉降性能得到明显的改善.对曝气后出水进行SV检测,SV为21%.

3 结论

1)当进水COD质量浓度为200~250 mg/L时,系统出水磷酸盐去除率保持在92%左右.当缺氧段硝态氮质量浓度为35 mg/L时,其去除率可达98.3%,磷酸盐出水质量浓度达最低0.34 mg/L.

2)当缺氧段同时存在高质量浓度COD和硝态氮时,系统进行传统的反硝化;当COD质量浓度低于60 mg/L左右时,开始进行反硝化除磷.

3)快速曝气 10 min 能够有效去除水中残余磷酸盐,磷酸盐去除率从缺氧段的 92% 提高到 99%,并且能够有效改善污泥的沉降性能,SV 为 21%,避免氮气污泥上浮的发生。

参考文献:

[1] BAKER P S, DOLD P L. Denitrification behaviors in biological excess phosphorus removal activated sludge system[J]. Wat Res, 1996,30(4):769-780.

[2] KUBA T, WACHTMEISTER A, LOOSDRECHT van M C M, *et al.* Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal system[J]. Wat Sci Tech, 1994,30(6):263-269.

[3] LIU Yan, CHEN Yinguang, ZHOU Qi. Effect of initial pH control on enhanced biological phosphorus removal from wastewater containing acetic and propionic acids[J]. Chemosphere, 2007,66(26):123-129.

[4] CARVALHO G, LEMOS P C, OEHMEN A, *et al.* Denitrifying phosphorus removal: linking the process reformation with the microbial community structure[J]. Water Research, 2007,41(19):1-14.

[5] WANG Yayi, PAN Mianli, YAN Min, *et al.* Characteristics of anoxic phosphorus removal in sequence batch reactor[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007,

19(7):776-782.

[6] 荣宏伟,张朝升,张可方. (AO)₂-SBBR 反硝化除磷工艺处理低碳城市污水[J]. 中国给水排水, 2006,22(15):29-32.

[7] 吴昌永,彭永臻,彭轶. A₂O 工艺处理低 C/N 比生活污水的试验研究[J]. 化工学报, 2008,59(12):6213-6313.

[8] SPONZA D T, ATALAY H L. Influence of nitrate and COD on phosphorus, nitrogen and dinitrotoluene (DNT) removals under batch anaerobic and anoxic conditions[J]. Anaerobe, 2004,10(5):287-293.

[9] SOEJIMA K, MATSUMOTO S. Modeling and experimental study on the anaerobic/aerobic/anoxic process for simultaneous nitrogen and phosphorus removal: the effect of acetate addition[J]. Process Biochemistry, 2008,43(6):605-614.

[10] WACHTMEISTER A, KUBA T, LOOSDRECHT van M C M. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge[J]. Wat Res, 1997,31(3):471-478.

[11] 邹华,阮文权,陈坚. 硝酸盐作为生物除磷电子受体的研究[J]. 环境科学研究, 2002,15(3):38-41.

(编辑 刘 彤)

(上接第 24 页)

kb DNA segment of the barley genome [J]. Genetics, 1997, 44: 61-70.

[8] 郑国香,任南琪,李永峰,等. 一株高效产氢突变体 RF-9 的筛选与产氢特性[J]. 中国环境科学, 2007, 27(2):184-188.

[9] VOS P R, HOGERS M, BLEEKER M, *et al.* AFLP: a new concept for DNA fingerprinting [J]. Nucleic Acids Res, 1995, 23:4407-4414.

[10] WANG Z, GAO H W, WU Y Q, *et al.* Genetic diversity and population structure of *Caragana korshinskii* revealed by AFLP [J]. Crop Science, 2007, 47: 1737-1743.

[11] LARSON S R, JONES T A, JEBSEN K B. Population structure in *Pseudoroegneria spicata* (Poaceae:

Triticeae) modeled by Bayesian clustering of AFLP genotypes [J]. American Journal of Botany, 2004, 91(11): 1789-1801.

[12] 宋晓飞,李晓丽,冯志红,等. 黄瓜基因组 DNA 提取及 AFLP 体系优化研究[J]. 安徽农业科学, 2009,37(29):14035-14037.

[13] 陈旭辉,高玉葆,朱敏杰,等. 小叶锦鸡儿基因组 DNA 的提取及 AFLP 反应体系的建立[J]. 植物研究, 2009,29(5):529-533.

[14] SHI J, XIN L, YANG Y, *et al.* Discussion on AFLP molecular markers in *Piper methysticum* and pepper [J]. Agricultural Science & Technology, 2007, 8(3/4):5-10.

(编辑 刘 彤)