

好氧池溶解氧浓度对反硝化除磷产电系统的影响

张立成^{1,2}, 王文强¹, 杨 颂¹, 袁雅姝¹, 何 新^{3,4}, 佟恩来⁵

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学 建筑设计研究院, 辽宁 沈阳 110015; 3. 沈阳师范大学 数学与系统科学学院, 辽宁 沈阳 110034; 4. 辽宁沈阳安新自动化控制工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110168; 5. 营口隆晟市政工程有限公司, 辽宁 营口 115001)

摘 要: 以模拟城市生活污水为对象,研究了不同的 DO 浓度对反硝化除磷产电系统的脱氮除磷及产电的影响。在好氧池 DO 分别为(1.0~1.5)、(2.0~2.5)、(4.0~4.5) mg/L 的条件下,反硝化除磷产电系统出水 COD 平均浓度分别为 17.60、12.39 和 14.07 mg/L,出水氨氮平均浓度分别为 5.86、3.41 和 7.77 mg/L,出水 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 平均浓度分别为 2.59、1.36 和 2.28 mg/L,平均开路电压和最大功率密度分别为 0.509、0.557、0.542 V 和 45.94、61.81、55.64 mW/m²。系统的开路电压和欧姆内阻与 DO 浓度密切相关,最佳好氧池 DO 浓度为 2.0~2.5 mg/L。

关键词: 反硝化除磷产电; 好氧池; 溶解氧

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0022-05

Effect of Dissolved Oxygen Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal and Electrogenesis Process

ZHANG Li-cheng^{1,2}, WANG Wen-qiang¹, YANG Song¹, YUAN Ya-shu¹,
HE Xin^{3,4}, TONG En-lai⁵

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Architectural Design and Research Institute, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110015, China; 3. School of Mathematics and System Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China; 4. Engineering Technology Research Center of Liaoning Shenyang Action Automation Control, Shenyang 110168, China; 5. Yingkou Longsheng Municipal Engineering Co. Ltd., Yingkou 115001, China)

Abstract: The effect of different DO concentrations on the denitrifying phosphorus removal and electrogenesis process were investigated by using simulated sewage. When the DO concentrations were 1.0-1.5 mg/L, 2.0-2.5 mg/L and 4.0-4.5 mg/L in the aerobic reactor, the average concentrations of COD, ammonia nitrogen and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ in the effluent were 17.60, 12.39, 14.07 mg/L, 5.86, 3.41, 7.77 mg/L and 2.59, 1.36, 2.28 mg/L, respectively. And the average open circuit voltage and maximum power density were 0.509, 0.557, 0.542 V and 45.94, 61.81, 55.64 mW/m², respectively. The open-circuit voltage and ohmic resistance were closely related to DO concentration. The optimal DO concentration in the aerobic reactor was 2.0-2.5 mg/L.

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(LJZ2016017)

Key words: denitrifying phosphorus removal and electrogenesis; aerobic reactor; dissolved oxygen

对于反硝化除磷产电系统而言,好氧池中 DO 浓度决定了硝化程度以及阴极二沉池中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 DO 浓度,进而影响出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度和 MFC 产电量大小。笔者开发了反硝化除磷产电系统,其可以有效地去除 COD 并收集电能,同时还减少了污泥的产量^[1~5]。MFC 可以获得高 COD 去除率,却不能有效地去除氮和磷。为了改善脱氮除磷效果,已经开发了将 MFC 与其他脱氮除磷工艺结合的系统^[4~7]。笔者以模拟生活污水为处理对象,对反硝化除磷产电系统(DPRE)的好氧池曝气量进行研究,旨在考察好氧池溶解氧浓度对系统去除 COD、氮、磷和产电效果的影响,从而确定最佳 DO 浓度。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置由阳极厌氧池、初沉池、好氧池、阴极二沉池、缺氧池、终沉池等组成,其流程如图 1 所示。阳极厌氧池和阴极二沉池之间由离子交换膜隔开并分别外接电阻箱。水流按重力流运转,进水、回流污泥及超越污泥均采用蠕动泵输送,泵流量根据需要调节,厌氧池和缺氧池采用搅拌器搅拌,好氧池采用粘砂块微孔曝气头曝气。

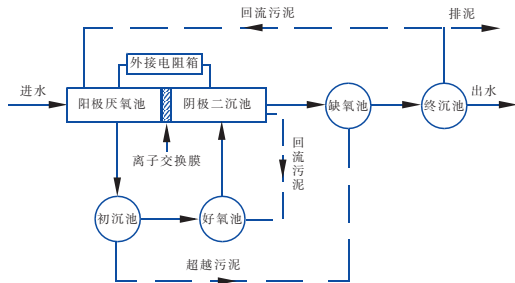


图 1 反硝化除磷产电系统流程

Fig. 1 Flow diagram of denitrifying phosphorus removal and electrogenesis (DPRE) process

1.2 试验方法

以人工配水为处理对象,主要药品及其用量如下:NaAc(以 COD 计)为 68~230 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 19~32 mg/L, KH_2PO_4 (以 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 计)为 5~10 mg/L, NaHCO_3 为 35 mg/L, CaCl_2 为 0.03 g/L,硫酸镁为 0.03 g/L,营养液为 0.1 mL/L。其中,NaAc 为

污水提供有机碳源, NaHCO_3 用于调节污水的 pH 值。营养液主要成分有 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、EDTA、KI、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,含量分别为 0.15、1.3、0.15、10、0.02、0.13、0.02、0.13 g/L。

试验用污泥取自抚顺市三宝屯污水处理厂,以人工配水进行连续培养。试验装置全天连续运行,进水流量为 70 L/d,SRT 为 10 d,运行稳定后厌氧和缺氧反应器中 MLSS 为 2 000~3 000 mg/L,好氧池中 MLSS 为 4 000 mg/L 左右。控制污泥回流比为 0.38、硝化污泥回流比为 0.67 和污泥超越比为 0.35。控制厌氧池和缺氧池 DO 分别在 0.1 和 0.5 mg/L 以下;各池 pH 值均控制在 7.0~8.0,温度控制在 20~23℃,外接电阻为 300 Ω,交换膜为 JCM2 阳离子交换膜,面积为 0.015 m²。研究三种好氧池 DO 浓度对系统脱氮除磷及产电效果的影响,按照 DO 浓度从小到大的顺序分三个阶段进行,每个阶段为 10 d,通过调节曝气量将各阶段的 DO 分别控制在(1.0~1.5)、(2.0~2.5)、(4.0~4.5) mg/L。

1.3 检测方法

pH 值:pH 计;COD:快速密闭催化消解法; $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$:钼锑抗分光光度法; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$:纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$:N-(1-萘基)-乙二胺光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$:紫外分光光度法;电压、电流:万用表;欧姆内阻:极化曲线法;溶解氧浓度:溶解氧仪。

2 结果与讨论

2.1 对 COD 的去除效果

在不同好氧池 DO 浓度下,系统对 COD 的去除效果如图 2 所示。厌氧池的 COD 去除量很稳定,而且绝大部分 COD 在厌氧池被去除,进入好氧池的 COD 浓度已经很低。3 种不同的溶解氧浓度下,缺氧池 COD 平均浓度分别为 34.43、22.83、22.78 mg/L,系统对 COD 的平均去除率分别为 87.76%、91.36% 和 87.99%。当好氧池中 DO 为 1.0~1.5 mg/L 时硝化程度较低,不能为缺氧池反硝化除磷提供足够的电子受体,所以缺氧池剩余的 COD 浓度较高,导致系统总 COD 去除率偏低。当好氧池中 DO 为 4.0~4.5 mg/L 时,缺氧池反硝化除磷有充足的电子受体,其 COD 浓度和 2.0~2.5 mg/L 时接近,

但是由于系统进水 COD 浓度偏低,导致系统对 COD 的去除率略低。

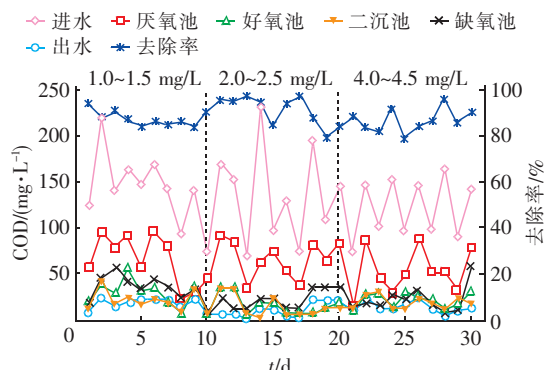


图2 不同好氧池 DO 浓度下对 COD 的去除效果

Fig.2 COD removal under different DO concentration in aerobic reactor

2.2 对氨氮的去除效果

3 种好氧池 DO 浓度下系统对氨氮的去除效果见图3。原水中的氮类化合物主要是氨氮,硝态氮和亚硝态氮均为痕量。好氧池 DO 对氨氮的去除率有很大影响,当好氧池内 DO 为(1.0~1.5)、(2.0~2.5)、(4.0~4.5) mg/L 时,出水氨氮平均浓度分别为 5.86、3.41 和 7.77 mg/L,平均去除率分别为 76.06%、84.33% 和 71.27%。

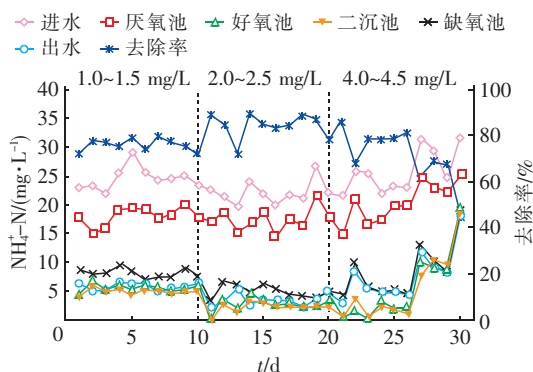


图3 不同好氧池 DO 浓度下对氨氮的去除效果

Fig.3 Ammonia nitrogen removal under different DO concentration in aerobic reactor

DO 为 1.0~1.5 mg/L 时,好氧池中氨氮转化率相对较低。DO 为 2.0~2.5 mg/L 时,好氧池出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 8 mg/L 左右, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为 3 mg/L 左右,两者在缺氧池几乎完全被去除。当 DO 为 4.0~4.5 mg/L 时,好氧池出水硝态氮增加到 11 mg/L 左右,亚硝态氮减少到 2 mg/L 左右。随着曝气量的增大,好氧池污泥大量进入到二沉池且得不到及时回流,造成好氧池内污泥浓度减少,使得氨氮转化率逐渐

下降,出水水质变差。

2.3 对磷的去除效果

在 3 种好氧池 DO 浓度下,系统出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 平均浓度分别为 2.59、1.36 和 2.28 mg/L,平均去除率分别为 64.93%、79.23% 和 65.91%,说明 DO 为 2.0~2.5 mg/L 时系统除磷效果最好(见图4)。在试验过程中,厌氧池都有释磷现象,平均释磷量分别为 4.54、4.79 和 1.43 mg/L。在缺氧池吸磷明显,但出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度还是较高。DO 为 1.0~1.5 mg/L 时,好氧池不能为缺氧池提供足够的电子受体,所以除磷率偏低。在本系统中随着 DO 浓度的提高, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率先增加后减小,DO 为 4.0~4.5 mg/L 时的除磷效果较 2.0~2.5 mg/L 时差很多,在 21~25 d 好氧池积累了高浓度的硝态氮,在缺氧池污泥浓度不变的情况下,高浓度的硝态氮未得到充分利用,当回流到厌氧池后,厌氧池优先进行反硝化,影响到释磷效果;在 25~30 d 因为好氧池污泥浓度降低,造成进入缺氧池的硝态氮及亚硝态氮浓度很低,反硝化聚磷菌得不到足够的电子受体,导致系统除磷效果变差。

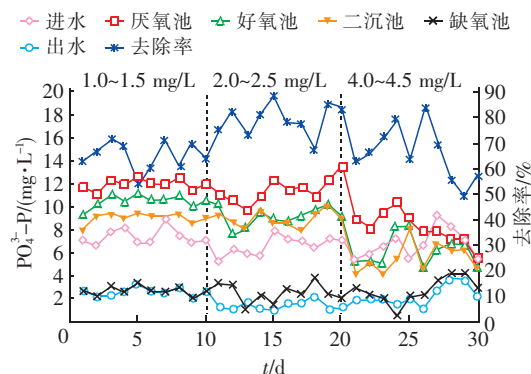


图4 不同好氧池 DO 浓度下的除磷效果

Fig.4 Phosphorus removal under different DO concentration in aerobic reactor

2.4 产电性能

当好氧池内 DO 为(1.0~1.5)、(2.0~2.5)、(4.0~4.5) mg/L 时,二沉池内 DO 分别为(0.5~0.6)、(0.7~1.1)、(1.4~1.9) mg/L,平均开路电压分别为 0.509、0.557 和 0.542 V(见图5)。通过图2 观察到在同一溶解氧浓度下,厌氧池的 COD 降解率随进水 COD 浓度起伏较大,但是对输出电压几乎无影响,可以判定厌氧池的电子供给是充足的。DPRE 的产电性能主要取决于二沉池内电子受体的量。由于二沉池内硝态氮和亚硝态氮的变化量很

小——3种DO浓度下,二沉池 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度相对好氧池的变化量范围分别为(0.03~0.63)、(0~0.51)、(0.03~0.66) mg/L, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的为(0.13~1.10)、(0.16~1.12)、(0.31~1.73) mg/L,故推断在二沉池内主要的电子受体是氧气,有两个可能的原因:①阴极二沉池中的氧气对于产电细菌来说过多;②当阴极电解液中有足够的氧气时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 不会被用作电子受体。由图5可以看出,1~22 d的开路电压与二沉池内的硝态氮和亚硝态氮浓度呈正相关,且均随二沉池内DO浓度的增加而增大。

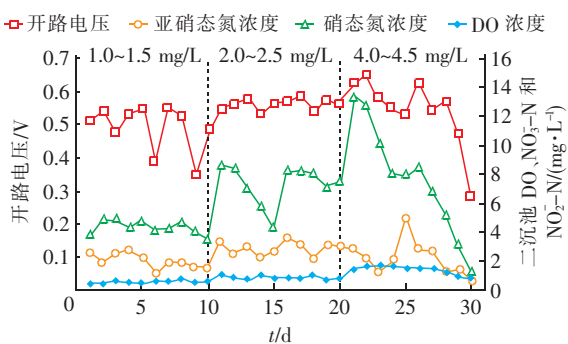


图5 不同好氧池DO浓度下DPRE的开路电压与二沉池 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 浓度的关系

Fig. 5 Open circuit voltage of DPRE vs. $\text{NO}_x^- - \text{N}$ concentration of secondary settling tank with different DO concentration in aerobic reactor

但是23~28 d的开路电压总体却逐渐下降,DO浓度过高使得好氧池积累了高浓度的硝态氮,在缺氧池污泥浓度不变的情况下出水中含有大量未能去除的硝态氮,在回流到厌氧池后对厌氧环境产生不利影响,进而抑制了阳极的产电菌。29~30 d系统开路电压和 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 浓度均急剧下降,主要原因是曝气量过大,导致好氧池污泥流失严重,好氧池内的硝化效果变差,缺氧池的污泥因得不到足够的电子受体而活性变差,而活性较差的污泥又回流到厌氧池,所以开路电压急剧下降,系统几乎瘫痪。

在3种DO浓度下,DPRE的最大功率密度分别为45.94、61.81和55.64 mW/m^2 (见图6)。根据对极化曲线欧姆损失部分的拟合,DPRE的欧姆内阻分别为99.10、93.55和110.35 Ω 。当DO为(1.0~1.5)、(2.0~2.5) mg/L时,随着阴极DO的减少内部电阻增加,最大功率密度降低。但是当好氧池DO为4.0~4.5 mg/L时,极化曲线最高电压为

0.582 V,大于2.0~2.5 mg/L时的0.523 V,但是最大功率密度却降低了,这可能归因于二沉池内较高的溶解氧浓度有利于产生较高的电压,但是阴极室内存在较高浓度的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,DPRE的欧姆内阻与阴极二沉池中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度存在某种联系(见图7)。笔者推测系统欧姆内阻的影响因素包括DO浓度和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度。当DO为1.0~2.5 mg/L时,影响欧姆内阻的主要因素是DO浓度,内阻随着DO浓度的增大而减小;当DO为4.0~4.5 mg/L时,影响内阻的主要因素是 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度,这时阴极存在较高的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度,所以内阻较高,同时,内阻随着 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的减小而减小。

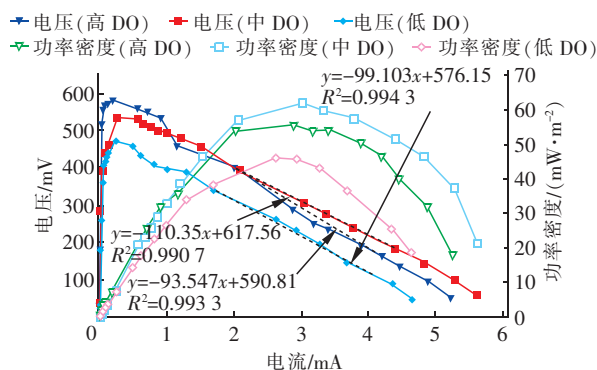


图6 不同好氧池DO浓度下DPRE的电压和功率密度与电流的关系

Fig. 6 Voltage and power density vs. current of DPRE with different DO concentration in aerobic reactor

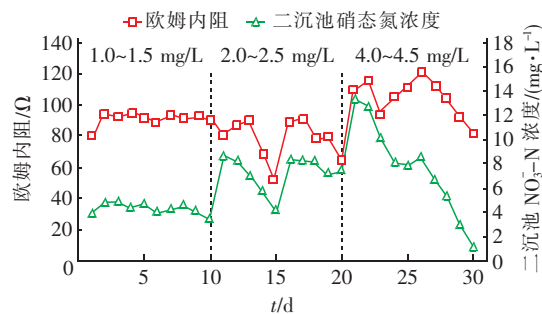


图7 不同好氧池DO浓度下DPRE的欧姆内阻与二沉池 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的关系

Fig. 7 Ohmic resistance of DPRE vs. $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration of cathode secondary settling tank with different DO concentration in aerobic reactor

3 结论

① DPRE系统的好氧池DO浓度对COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除效果有很大影响。当好

氧池 DO 为(1.0~1.5)、(2.0~2.5)、(4.0~4.5) mg/L 时,DPRE 系统出水 COD 的平均浓度分别为 17.60、12.39 和 14.07 mg/L,平均去除率分别为 87.76%、91.36% 和 87.99%;出水氨氮平均浓度分别为 5.86、3.41 和 7.77 mg/L,平均去除率分别为 76.06%、84.33% 和 71.27%;出水 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 平均浓度分别为 2.59、1.36 和 2.28 mg/L,平均去除率分别为 64.93%、79.23% 和 65.91%。

② 好氧池 DO 为(1.0~1.5)、(2.0~2.5)、(4.0~4.5) mg/L 时,DPRE 系统的阴极二沉池 DO 为(0.5~0.6)、(0.7~1.1)、(1.4~1.9) mg/L,平均开路电压和最大功率密度分别为 0.509、0.557、0.542 V 和 45.94、61.81、55.64 mW/m^2 。系统的产电性能与阴极溶解氧浓度关系密切。DPRE 的开路电压随二沉池内 DO 浓度增加而增大,好氧池 DO 为 4.0~4.5 mg/L 时,产生最高开路电压为 0.625 V,但是随着运行天数逐渐降低,系统除污效果变差。从整体上看 DO 宜控制在 2.0~2.5 mg/L,此时既能输出稳定电压,又能保证良好的污染物去除效果。

③ 当 DO 为 1.0~2.5 mg/L 时,影响欧姆内阻的主要因素是 DO 浓度,当 DO 为 4.0~4.5 mg/L 时,影响欧姆内阻的主要因素是 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度。

参考文献:

- [1] Holaman D C. Microbe power! [J]. Environ Health Perspect, 2005, 113(11): 754-757.
- [2] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of bio-electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(7): 2281-2285.
- [3] Lu N, Zhou S G, Zhuang L, et al. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology [J]. Biochem Eng J, 2009, 43(3): 246-251.
- [4] Xie S, Liang P, Chen Y, et al. Simultaneous carbon and nitrogen removal using anoxic/anoxic-biocathode microbial fuel cells coupled system [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(1): 348-354.
- [5] Yu C P, Liang Z H, Das A, et al. Nitrogen removal from wastewater using membrane aerated microbial fuel cell techniques [J]. Water Res, 2011, 45(3): 1157-1164.
- [6] Virdis B, Rabaey K, Yuan Z, et al. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal [J]. Water Res, 2008, 42(12): 3013-3024.
- [7] Jiang H M, Luo S J, Shi X S, et al. A system combining microbial fuel cell with photobioreactor for continuous domestic wastewater treatment and bioelectricity generation [J]. J Cent South Univ, 2013, 20(2): 488-494.



作者简介:张立成(1972-),男,蒙古族,辽宁锦州人,博士,教授级高级工程师,主要从事污水深度处理与可再生能源利用研究。

E-mail: zlclicheng@sina.com

收稿日期:2017-02-13

保护自然 保护水源 行胜于言