生物膜法除磷工艺及机理研究*

李 军 赵 绮 A
(北京工业大学建筑工程学院,北京 100022) (首都师范大学生物系,北京 100037)
边喜龙 王宝贞 聂梅生
(哈尔滨工业大学市政与环境工程学院,哈尔滨 150008)

摘要 试验结果表明,软性载体生物膜序批式工艺是行之有效的除磷工艺。该工艺除磷适合的载体装填密度为30%,水力停留时间为 9 h,其中厌氧 3 h、好氧 6 h。进水 COD_{Cr} 负荷从 0.27 $kg/m^3 \cdot d$ ~ 1.32 $kg/m^3 \cdot d$ 均可使除磷率达90%以上,并可承受较高的 COD_{Cr} 负荷的增大。试验中,还就除磷的各影响因素做了系统地探讨。通过 2,4-二硝基苯酚的抑制实验,证实了生物除磷机理的观点,亦即,生物膜序批式反应器中磷的去除是由微生物的新陈代谢完成的。

关键词 生物膜 生物除磷 机理

1 淹没式生物膜法除磷工艺设计

现代生物除磷机理的观点[1,2]认为:生物除磷须使微生物处于厌氧、好氧的交替状态并将过量摄取磷的剩余污泥及时排出系统。这在微生物呈悬浮态的活性污泥法是容易实现的,而对于微生物呈固着态的生物膜法却是一个难以解决的问题。为此,本试验研究了淹没式生物膜法的除磷工艺,并对生物除磷机理进行了必要的验证和探讨。

由生物除磷机理可见,若想采用淹没式生物膜法除磷,必须解决以下 4 个方面的问题:

(1)必须满足除磷菌习性,使生物膜交替处于厌氧、好氧的状态,并逐步使除磷菌成为优势菌属,实现其增殖。

(2)供给必要的有机碳源(由废水提供)。

(3)最后的磷排出必须是以脱落污泥的形式,这就要求除磷菌为优势菌属的生物膜生长要快,且应在好氧状态下能脱落,即须有足够的曝气强度和选择合适的生物膜载体。

(4)沉淀后应及时排出系统。

细菌细胞内含磷约 2%(以质量计)[3],所以传统的生物膜法最多只能去除污水中的磷约 20%。对生物膜法来说,无论是 A/O(厌氧/好氧)工艺还是 A^2/O(厌氧/缺氧/好氧)工艺,由于是在空间上造成 A 或 O 的状态,微生物只能持续地处于要么是 A 要么是 O 的单一状态,而不能处于 A/O 交替的状态,不具备生物除磷的条件,也就达不到生物除磷的目的[4]。而序批式生物处理工艺集曝气池、沉淀池与一池,运转按进水、反应、沉淀、排水等几个阶段进行,污水间歇而有程序地进入反应池和排出反应池。由于序批式工艺的特殊性,设计合理,可使生物膜在时间上交替处于 A/O 状态,从而有望实现生物除磷的目的,同时,混合液也可在时间上交替处于 A/O 状态,从而有望实现生物脱氮。

2 试验方法

2.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。试验所用反应器用有机玻璃制成,内径 15 cm,反应器内有效容积 18 L,其中沉淀池 2 L。试验进水的温度为 25℃,好氧状态的 DO 平均为 5.5 mg/L。装填密度为纤维载体上生物膜成熟后,膜与载体所占容积与整个反应器容积之比。本实验适宜的装填密度为 30%。此时,反应器中的纤维载体的比表面积为 2.66 m^2/L。

生物膜培养采用 A/O 交替运行方式历时 3 个月,菌种取自一般活性污泥工艺。在之后的工艺参数和影响因素的试验中,以试验条件改变后运行 2 周后的水样为试样。

2.2 原生污水和主要分析方法

原生污水用自来水加蛋白胨配制,配制时还投加少量氯化铵、硫酸镁、磷酸二氢钾、氯化钙、氯化钠等,配制的水的 pH 为 7.3,碱度 380 ~ 440 其他指标见表 1。

* 北京市科技新星资助项目(9558100800)、北京市留学基金资助项目。

万方数据

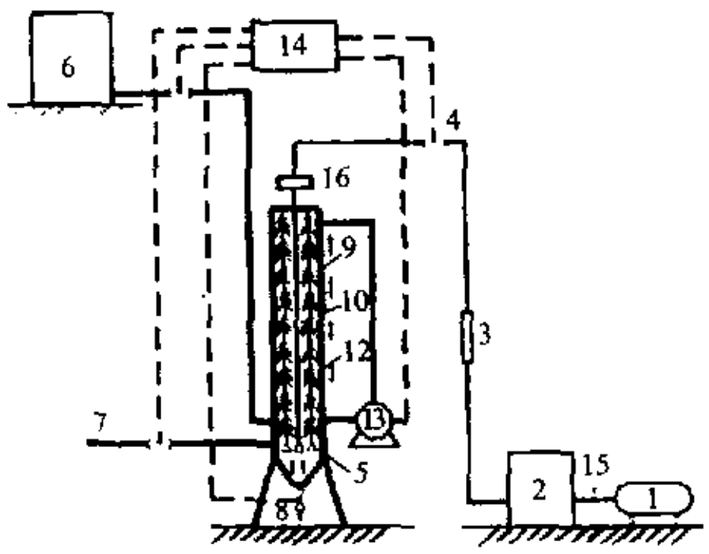

图 1 试验装置图

1—空压机;2—贮气罐;3—转子流量计;4—电磁阀;5—曝气器;6—高位水箱;7—出水管;8—排泥管;9—反应器;10—纤维载体;11—沉淀池;12—取样口;13—循环泵;14—自控装置;15—减压阀;16—布气管。

表 1 原生污水水质 mg/L

COD_{Cr}	TN	NH_4^+-N	NO_3^--N	NO_2^--N	TP	SP	BOD_5
250~400	30~60	10~20	0.2	0.1	8~10	7~9	180~300

3 试验研究

3.1 厌、好氧时间段的确定

为确定合适的厌氧所需时间,笔者将厌氧时间延长到 12 h,并测定了 TP 的变化过程线,见图 2。由图 2 可知,P 释放主要集中在前 3 h 内,之后的 9 h,P 释放现象虽有,但幅度很小。聚磷菌只有充分释放磷后,才能很好地过量摄取磷,从而达到生物除磷的目的。因此必须保证能充分放磷的时间;另一方面,厌氧时间过长,将导致整个反应器的停留时间过长,不经济。综上所述,笔者依据试验曲线,确定厌氧段所需时间为 3 h。

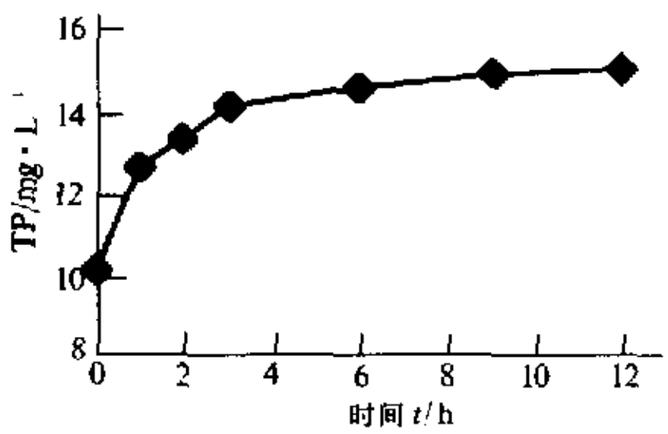

图 2 厌氧磷释放曲线

为确定合适的好氧时间段,笔者将 3 h 厌氧后好氧段的时间延长至 17 h,并测定了相应 TP 和各形态氮浓度的变化曲线,见图 3、图 4。由图 3 可见,好氧聚磷在好氧开始后 2 h 内已主要完成,但为保证硝化,笔者将好氧时间定为 6 h。由图 4 知,在好氧开始后的 6 h 后 NH_4^+-N 已低于 1 mg/L,硝化基本完成,同时也可看到此时脱氮率达 56.6%。

3.2 进水 COD_{Cr} 负荷

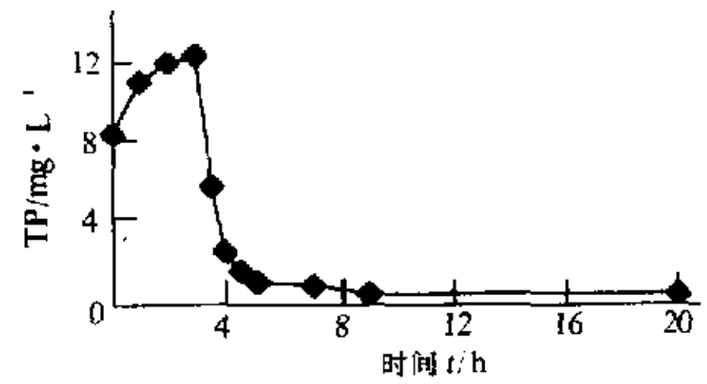

图 3 厌氧 3 h 后好氧 17 h 时 TP 变化曲线

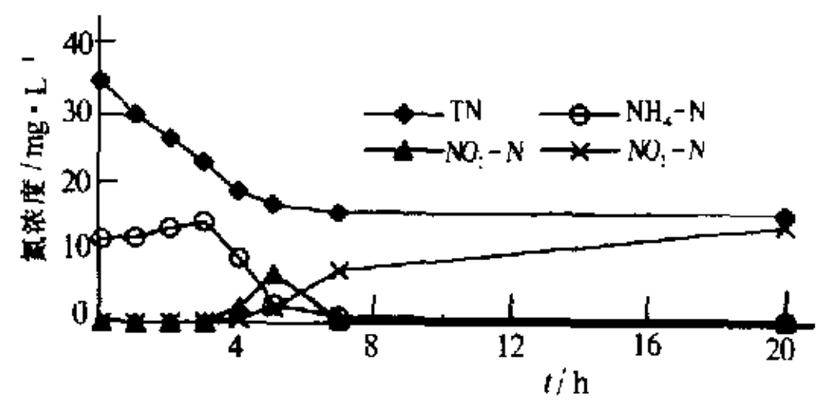

图 4 厌氧 3 h 后好氧 17 h 时各形态氮变化曲线

试验中,采用 4 种 COD_{Cr} 进水负荷考察 COD_{Cr}、TP 的变化规律,见图 5、图 6。

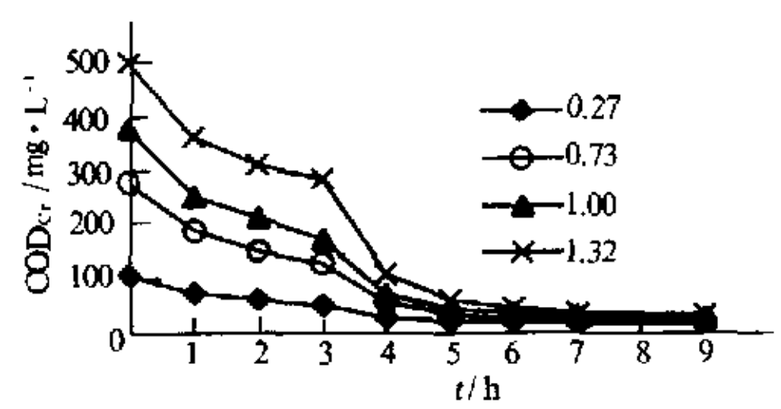

图 5 不同进水 COD_{Cr} 负荷时 COD_{Cr} 变化曲线

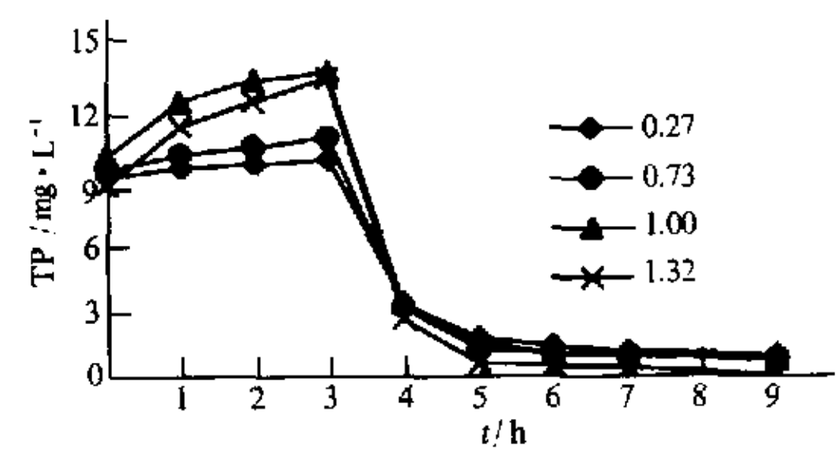

图 6 不同进水 COD_{Cr} 负荷时 TP 变化曲线

由图 5 可知,软性填料序批式生物膜可承受较高的 COD_{Cr} 负荷的增长,且在厌氧段有较镐的 COD_{Cr} 吸收速率,COD_{Cr} 负荷越高,其 COD_{Cr} 吸收速率也就越高。厌氧段 COD_{Cr} 吸收值在进水负荷 1.32 $kg/m^3 \cdot d$(相应进水 COD_{Cr} 浓度为 496.8mg/L)时为 212.5 mg/L,而在进水负荷 1.00 $kg/m^3 \cdot d$(相应进水 COD_{Cr} 浓度为 375.0 mg/L)时为 203.1 mg/L,这说明在进水负荷为 1.00 $kg/m^3 \cdot d$ 时,厌氧段 COD_{Cr} 吸收值已趋于极大值,对 COD_{Cr} 吸收达到极大值表明不是所有的有机物都可以做为细胞中的合成物质。所以笔者确定该工艺

万方数据

适宜进水 COD_{Cr} 负荷为 0.27 ~ 1.32 kg/m³·d。由图 6 可知，COD_{Cr} 负荷越高，磷释放速率、磷吸收速率也就越快，出水的 TP 浓度也就越低，无论是在低负荷(0.27 kg/m³·d)，还是高负荷(1.32 kg/m³·d)，该工艺均可使出水 TP 浓度低于 1 mg/L。因此，该工艺是一种经济、可行、行之有效的除磷工艺。同时，以上试验也说明了磷释放所能达到的最大值与有机物的最大吸收量有关，磷释放量随有机物吸收量增加而增加。

3.3 基质的影响

试验比较了在同一进水 COD_{Cr} 负荷(1.00 kg/m³·d)时，分别以蛋白胨、葡萄糖、乙酸为基质的 TP 变化情况，见图 7。由图 7 可见，磷的释放和吸收与基质有关。以蛋白胨为基质的放磷均速为 1.37 mg/L·h，而以葡萄糖为基质时的放磷均速是以蛋白胨为基质时的 1.8 倍，以乙酸为基质的放磷均速是以葡萄糖为基质时的 1.4 倍。这是由于乙酸容易被除磷菌吸收，用以合成 PHB(聚-β-羟基丁酸)，同时分解的聚磷酸盐也多，释放磷量大，放磷速度就快；相反，蛋白胨的分子较大，在厌氧段酵解时，速度较慢，许多中间代谢产物有机酸、醇类、醛类等不易被除磷菌吸收用以合成 PHB，因而其体内聚磷酸盐的分解就慢，故放磷速度就慢，而葡萄糖的代谢产物却较有利于除磷菌的吸收。好氧吸磷速度的不同是由厌氧放磷速度不同引起的。厌氧段放磷速度大，磷释放量大，合成的 PHB 就多，那么在好氧段时由于分解 PHB 而合成的聚磷酸盐速度就较大，所以表现出来的好氧吸磷速度就大。由以上分析可推知，生物除磷与基质有关，实质上是与厌氧阶段易为除磷菌所吸收的有机物(COD_{Cr})浓度有关

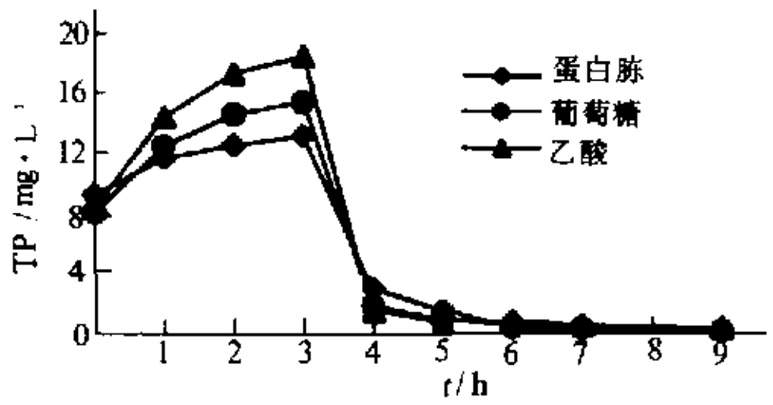

图 7 不同基质的 TP 变化曲线

3.4 硝态氮(NO_X^-)的影响

实验中实行半池出水、半池进水控制，则在上一周期中产生的硝化液与新进原生废水混合，混合后 NO_X^- 浓度为 13.42 mg/L，COD_{Cr} 浓度为 268.46 mg/L，TP 浓度为 4.81 mg/L。此时的厌氧变成了缺氧，除磷菌可从 NO_X^- 中获取氧来进行缺氧吸磷，因此在缺氧段，在进行反硝化的同时，仍可继续吸磷，见图 8。缺氧开始后 3 h 内吸磷均速为 0.70 mg/L·h，约为好氧吸磷均速的 1/6，这是由于无氧呼吸的代谢速率和产能要远远低于有氧呼吸。由此可看出，该工艺如果再加上缺氧段进行反硝化，控制合适的 C/N 比，则可望实现淹没式生物膜法同步除磷脱氮

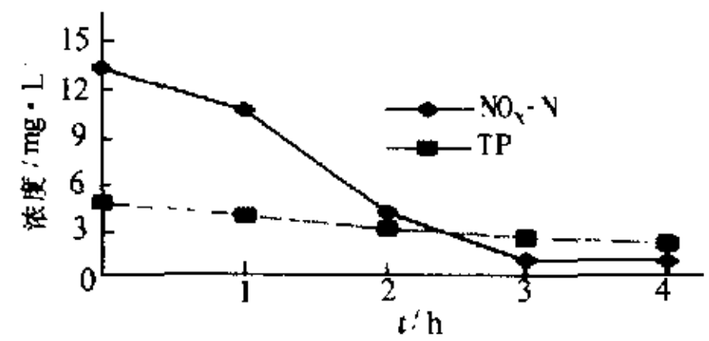

图 8 缺氧段的 NO_X^--N 和 TP 变化趋势

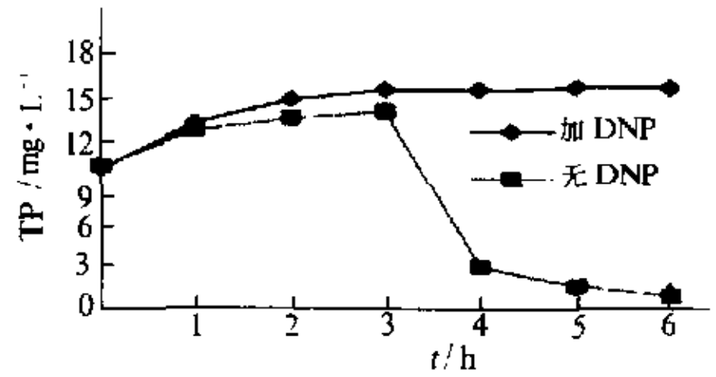

图 9 DNP 对厌氧放磷和好氧吸磷的影响

4 除磷机理的实验验证

原水 COD_{Cr} 平均为 370.0 mg/L，TP 平均为 10.0 mg/L。做投加 DNP(二、四-二硝基苯酚)和不投加 DNP 试验，DNP 投加量为 20.0 mg/L，试验结果如图 9 所示。由图 9 可见投加 DNP 后，厌氧段的放磷量比不投加时增加了而好氧段却没有磷的吸收。因此，DNP 对厌氧放磷是有利的，而对好氧吸磷却有抑制作用。这是因为 DNP 是一种解偶联试剂，它对氧化呼吸链以外的磷酸化无抑制作用，只破坏在利用 O_2 或 NO_X^- 而进行的呼吸过程中，从而抑制由电子传递而发生的 ATP 的形成。在厌氧段聚磷酸盐的分解代谢中 ATP(三磷酸腺甘)的产生是由于底物水平磷酸化，DNP 对其无抑制作用，故有 PO_4^{3-} 的释放和 PHB 的合成；而在好氧段时，在有氧的条件下 PHB 将分解，并通过呼吸作用进行电子传递而产生能量，但由于 DNP 的存在，破坏了 ATP 的生成，所以 PO_4^{3-} 不能与 ADP(二磷酸腺甘)结合产生 ATP，也就产生不了聚磷酸盐，废水中的 PO_4^{3-} 不能被吸收，也就得不到去除。以上实验结果说明：序批式生物膜除磷反应器中磷的去除是生物作用的结果。

5 生物膜污泥产率及污泥含磷量

由于 SBR 生物膜除磷工艺的特殊性，可较方便地测出运行一个周期后的污泥产量。在进水负荷为

万方数据

1.00 kg/m³·d 时，将一周期后脱落的污泥取出，过滤后于 103 ~ 105℃烘干，称得 MLSS = 1.0733 g，每 kg COD_{Cr} 产干泥 0.1996 kg，污泥中磷含量为 5.67%。SBR 生物膜反应器中生物量非常大，生物膜洗脱后称得 MLVSS 达 5 531.7 mg/L；沉降性好，洗脱膜的 SVI 值为 101.7 mL/g.

6 结论

(1)序批式软性填料生物膜法除磷工艺是行之有效的除磷工艺。该工艺除磷适合的载体装填密度为30%，水力停留时间为 9 h，其中厌氧 3 h、好氧 6 h。在上述工艺参数下，进水 COD_{Cr} 负荷从 0.27 kg/m³·d ~ 1.32 kg/m³·d 均可使除磷率达 90% 以上，COD_{Cr} 负荷越高除磷速率越快，并可承受较高的 COD_{Cr} 负荷的增长。

(2)生物除磷与基质类型有关，以乙酸为基质的放磷均速是以葡萄糖为基质时的 1.4 倍，而以葡萄糖为基质时的放磷均速是以蛋白胨为基质的 1.8 倍，生物除磷取决于厌氧放磷，而厌氧放磷速度取决于溶液中可快速吸收的有机物的多少。

(3)该工艺可同时去除 56% 左右的总氮。在缺氧段仍可继续实现生物吸磷，只是吸磷速度约为好氧吸磷速度的 1/6。

(4)脱落污泥沉降性好、含磷量高。

(5)DNP 可抑制好氧吸磷，这说明该工艺除磷是生物除磷作用的结果。

参考文献

1 BaoZhen Wang and Jun Li. Mechanism of Phosphorus Removal by SBR Submerged Biofilm System. Water Res, 1998. 32(9): 2633 ~ 2638.

2 V. Arun, T. Mion and T. Mastsuo. Biological Mechanism of Acetate Uptake Mediated by Carbohydrate Consumption in Excess Phosphorus Removal Systems. Water Res., 1988. 22(5): 565 ~ 570.

3 J. H. Sherrard and E. D. Schroeder. Importance of Cell Growth Rate and Stoichiometry to the Removal of Phosphorus from the Activated Sludge Process. Water Res., 1972, 6(9): 1051 ~ 1058.

4 Wang B., Li G., Yang Q. And Liu R. Nitrogen Removal by a Submerged Biofilm Process with Fibrous Carrier. Water Sci. Tech., 1992, 26(9 - 11): 2937 ~ 2089.

第一作者 李军，男，1964 年生。日本千叶大学博士后研究员，北京工业大学副教授，硕士生导师，水工业学会排水委员会委员，主要从事污水生物处理技术研究和教学。分别于 1997 年、1996 年获建设部科技进步二等奖、黑龙江省科技进步三等奖、黑龙江省环境保护科技进步一等奖，2000 年入选北京市科技新星，发表论文 40 余篇。

2001 - 09 - 04 收稿

(上接第 9 页)

7 结论与展望

磁电制品厂及漂染厂废水经过厌氧流化床、二级好氧流化床和过滤等工艺处理后，在总 HRT 小于24 h 的设计条件下，其出水水质中各项指标都能达到《中华人民共和国污水综合排放标准 GB8978 - 1996》中第二类水污染物一级排放标准，由于工艺简洁，运行费用较低，管理方便，且基本无污泥排出，因而实现了优化设计目标，取得了良好的环境与经济效益。若进一步研究工程规模反应器的流体力学与传质特性，提高氧的利用效率，同时开发出性能优良的流态化生物填料、优势菌种及合理的布气器，实现系统优化控制，则这一技术将会在更多行业的废水处理中得到推广应用。

参考文献

1 韦朝海，焦向东，陈焕钦．生物好氧流化床废水处理技术研究进展．环境科学与技术，1998.(4):5 ~ 9.

2 韦朝海，谢波等．高浓印染废水处理工程的设计审计与运行结果分析．环境工程，1999.17(3):14 ~ 17.

3 韦朝海，吴超飞等．废水处理生物流化床中 O_2 传递特性的研究．环境科学与技术，1996.(1):13 ~ 16.

4 Chaohai Wei, Bo Xie, Hongliang Xiao. Hydrodynamics in an internal loop airlift reactor with a convergence-divergence draft tube. Chem. Eng. & Tech., 2000. 23(1): 38 ~ 45.

5 Chaohai Wei, Bo Xie, Hongliang Xiao. Volumetric mass transfer coefficient of oxygen in an internal loop airlift reactor with a convergence-divergence draft tube. Chem. Eng. & Tech, 2000. 23(7): 597 ~ 603.

6 韦朝海，谢波，吴超飞等．三重环流生物流化床的流体力学与传质特性．化学反应工程与工艺，1999.15(2):55 - 62.

7 任源，李湛江，韦朝海等．硝基苯废水的厌氧-好氧降解基本实验与工艺理论分析．应用与环境微生物学报(增刊)，1999.5:14 - 17.

8 韦朝海，侯铁，任源．硝基苯好氧降解的共基质及生物协同作用．中国环境科学，2000.20(3):241 - 244.

第一作者 任源，女，1970 年 11 月生，讲师。1995 年毕业于华南理工大学发酵工程专业，获工学硕士学位，现从事水污染控制方面的科研教学工作。

2001 - 07 - 30 收稿

万方数据