

非稳定状态下除磷过程的特点研究*

彭赵旭¹ 彭永臻^{1,2#} 桂丽娟¹

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学环境与能源学院, 北京 100022)

摘要 为了研究非稳定状态下生物除磷的特点, 采用序批式间歇反应器(SBR), 通过不同的进水方式(连续进水和瞬时进水), 系统地考察了进水体积、 NO_3^- -N、限制曝气等因素对除磷过程的影响。结果表明, 在温度为 $(23 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、pH 为 7.0~8.0 时, 厌氧搅拌期连续进水的比释磷量(单位质量污泥(以 MLSS 计)的释磷量(以 PO_4^{3-} -P 计))比瞬时进水时高出 42.11%。在运行条件相似的情况下, 厌氧搅拌期的比释磷量与每周期进水体积无关。相对于连续进水, 瞬时进水更有助于促进微生物利用有机底物进行自身的生长。限制曝气对连续进水和瞬时进水的释磷过程都存在明显的影响, 在 $\text{DO} < 0.1 \text{ mg/L}$ 的情况下, 2 者的比释磷量相对非限制曝气时分别降低了 57.14% 和 55.56%。在连续进水时, NO_3^- -N 的反硝化结束伴随着释磷速率的突然升高。利用贮存作用并不能每次都成功地抑制丝状菌污泥膨胀。

关键词 贮存作用 SBR 限制曝气 释磷 进水方式

Investigation the characteristics of phosphorus removal process under unstable conditions Peng Zhaoxu¹, Peng Yongzhen^{1,2}, Gui Lijuan. (1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150090; 2. College of Environment and Energy Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100022)

Abstract: In order to study the characteristics of biological phosphorus removal under unstable conditions, the author established batch experiments in sequencing batch reactor (SBR) using different feeding patterns (peristaltic feeding and impulse feeding) to investigate the effects of influent volume, NO_3^- -N, limited aeration, and some other factors on phosphorus removal process. The results showed that, specific phosphorus release amount in peristaltic fed SBR was 42.11% more than that in impulse fed SBR during anaerobic stirring period at $(23 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, and pH of 7.0~8.0. There was no correlation between specific phosphorus release amount and influent volume in each cycle during anaerobic period under similar operation conditions. Compared with peristaltic feeding, impulse feeding was more helpful to promote microorganism growth using organic substrate. Limited aeration had obvious effects on phosphorus release process for both peristaltic feeding and impulse feeding. Their specific phosphorus release amount were 57.14% and 55.56% lower than those under no limited aeration condition ($\text{DO} < 0.1 \text{ mg/L}$), respectively. In phosphorus release process, the completion of NO_3^- -N denitrification was associated with abruptly increase of phosphorus release rate. The inhibition of filamentous bacteria sludge bulking by storage function was not guaranteed.

Keywords: storage function; SBR; limited aeration; phosphorus release; feeding pattern

在活性污泥法工艺中, 生物体经常生长在非稳定状态下, 如污泥从二沉池回流到曝气池的初始阶段或者在曝气池中沿流程的变化。最极端的非稳定状态通常出现在周期性工艺中, 如序批式间歇反应器(SBR), 在这里传统活性污泥法的空间顺序被时间顺序所替代。在非稳定状态下, 微生物的各种生理特性会随着环境的改变而变化。CLEMENTS 等^[1]认为, 微生物的生长速率需要经过一个所谓的延迟期才能适应新的环境。MAJONE 等^[2,3]则认

为, 微生物对有机底物的贮存速率能够迅速适应环境的变化。当向活性污泥中加入乙酸时, 乙酸存在瞬时吸收现象。被吸收的乙酸主要转化成胞内多聚物而不是用于污泥生长。MARTINS 等^[4]指出, 研究非稳定状态活性污泥的生理特点, 不能只注意贮存作用, 传质机制等因素也会对研究结果产生较大影响。选择器理论认为, 絮状菌在底物丰富状态下具有贮存底物的能力, 所以污泥沉降性可通过脉冲进水的方式得到改善。但是 ANTONIO 等^[5]研究

第一作者: 彭赵旭, 男, 1983 年生, 博士研究生, 研究方向为污水脱氮除磷技术。# 通讯作者。

* 北京市教委科技创新平台项目(No. PXM 2008_014204_050843); 新加坡环境与水工业协会创新发展项目(No. EDB S07/1-53974092); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(No. QAK200802)。

发现,膨胀污泥和沉降性良好的污泥最大比乙酸吸收速率和聚β-羟基丁酸盐(PHB)产生速率相似。另外,ANDREASEN 等^[6]也指出,某些丝状菌同样具有很强的底物贮存能力。通过以上研究可知,非稳态状态下形成的贮存物参与了一系列重要的胞内生化反应,但关于贮存作用与营养物质去除过程联系的研究则不多见。笔者通过设定 SBR 不同的进水方式,系统地考察了非稳定状态下生物除磷过程的特点。

1 材料与方法

1.1 试验用水来源和水质

为便于对比分析,试验所用废水为人工合成废水,其配方为:CH₃COONa·3H₂O 0.66 g/L, NH₄Cl 0.17 g/L, KH₂PO₄ 0.02 g/L, NaHCO₃ 0.4 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.08 g/L, CaCl₂ 0.04 g/L。废水水质见表 1。同时在配水中投加微量元素营养液,营养液具体成分同 TSUNEDA 等^[7]的配方,营养液的投加量为 0.5 mL/L。

表 1 废水水质
Table 1 Quality of synthetic wastewater

水质指标	COD	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P
质量浓度/(mg·L ⁻¹)	300~330	40~45	4.5~5.0

1.2 试验装置和方法

试验装置见图 1。SBR 由有机玻璃制成,上部为圆柱形,下部为圆锥体,高为 700 mm,直径为 200 mm,总有效容积为 12 L。在反应器壁的垂直方向设置一排间隔为 10 cm 的取样口,用于取样和排水。底部设有放空管,用于放空和排泥。以曝气砂头作为微孔曝气器,由转子流量计调节曝气量。每个周期由以下部分组成:进水、搅拌、曝气、沉淀、排放和闲置。不同试验阶段各部分时间有所不同(见表 2)。每个周期结束后排放一定体积的泥水混合液,以维持混合液悬浮固体(MLSS)质量浓度在 2 000

mg/L 左右。pH、DO、氧化还原电位(ORP)探头置于反应器内,在线监测各个指标变化。试验期间温度由温控棒控制在(23±0.5)℃。

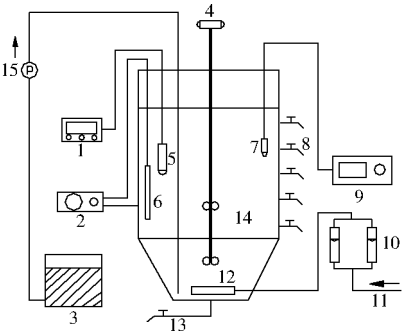


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental equipment
1—DO 测定仪; 2—pH 测定仪; 3—贮水箱; 4—转速调节器;
5—DO 探头; 6—pH 探头; 7—ORP 探头; 8—取样头;
9—ORP 测定仪; 10—转子流量计; 11—进气管;
12—曝气器; 13—放空阀; 14—SBR; 15—泵

1.3 技术路线

本试验污泥取自哈尔滨文昌污水处理厂(采用 A/O 工艺)的曝气池,经过 1 个月的厌氧/好氧运行方式驯化后具有良好的脱氮除磷能力,之后平均分配到 2 个 SBR 中,开始平行试验。考虑到污泥的初始状态对于底物的吸收速率和贮存速率有很大影响,因此本试验每个阶段完成后,都将污泥放到一起完全混合后再平均分配,以保证每组阶段的初始污泥状态完全一致。采用循序渐进的方式:在进水阶段不曝气的情况下,第 1 阶段 2 组试验每个周期进水 3 L,第 2 阶段则增加到 5 L,第 3 阶段则主要考察进水时限制曝气对除磷过程的影响。

1.4 检测分析项目

COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P、污泥容积指数(SVI)和 MLSS 均采用国家标准方法测定^[8];水样经过孔径 0.45 μm 滤纸过滤后迅速放到 4℃冰箱内保存,并在 3 h 内测定;DO、pH、ORP 和温度用 WT W 340i 溶解氧仪在线检测。

表 2 运行方式
Table 2 Parameters of operation

试验编号 ¹⁾	进水方式	进水体积/L	搅拌时间 ²⁾ /h	曝气时间 ³⁾ /h	污泥停留时间(SRT)/d	水力停留时间(HRT)/h
SBR11	连续(蠕动泵)进水(0.5 h)	3	0.50	2.0	12.50	10.0
SBR12	瞬时进水	3	0.50	2.0	12.50	10.0
SBR21	连续进水(0.5 h)	5	0.50	2.5	15.00	7.2
SBR22	瞬时进水	5	0.50	2.5	15.00	7.2
SBR31	连续进水(0.5 h)	3	0.25(限制曝气)	1.5	8.75	7.0
SBR32	瞬时进水	3	0.25(限制曝气)	1.5	8.75	7.0

注: ¹⁾ 第一位数字“1、2、3”分别表示试验的第 1、2、3 阶段,第二位数字表示 2 个 SBR 的编号; ²⁾ 该段时间在试验的第 1、2 阶段为厌氧搅拌期,在试验的第 3 阶段为缺氧搅拌期; ³⁾ 该段时间为试验的好氧期。

2 结果与讨论

2.1 进水方式对除磷过程的影响

为了使所得数据具有代表性, 每个阶段都运行 42 个周期, 在每个阶段试验的最后几个周期进行取样检测。由于运行方式稳定, 数据都具有良好的重现性。分析发现, 无论是连续进水还是瞬时进水, 系统都保持了良好的除磷性能, 出水中几乎检测不到 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。通常认为有机底物被微生物吸收后有 2 种代谢途径^[9]: 一是直接用于生物体的生长; 二是合成胞内聚合物。如图 2、图 3 所示, 在试验的厌氧搅拌期, 连续进水相对瞬时进水会引起更多磷的释放。由于每阶段 2 组平行试验的进水体积及其组成成分完全相同, 因此这意味着在连续进水的情况下, 有更多的碳源被聚磷菌(PAO)吸收合成了 PHB 等胞内聚合物, 同时将体内的聚磷分解成 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放到溶液中, 为有机底物的吸收过程提供能量^[10]。而在瞬时进水的情况下, 被利用合成胞内聚合物的有机底物有所下降, 这可以从其厌氧搅拌期释磷量相对较少得到证明, 更多的有机底物被用于生物体的生长(2 组试验厌氧搅拌期消耗的 COD 相似)。每阶段的 2 组平行试验负荷及 SRT 都完全一样, 但是由于瞬时进水相对连续进水更有利于促进生物体的生长, 因此 SBR12 中的 MLSS 逐渐超过 SBR11 中的 MLSS(如图 4 所示), 在其他阶段的试验中也发现了相似现象。从图 4 还可看出, 2 个平行试验中的污泥都出现了一个适应期(前 20 个周期左右), 在此

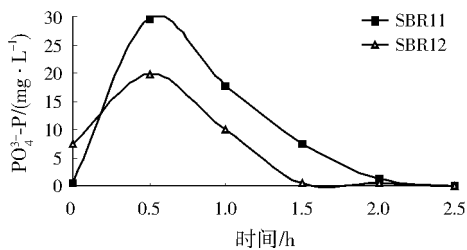


图 2 试验第 1 阶段典型周期内的磷变化曲线

Fig 2 Variation curves of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in a typical cycle during the first experimental phase

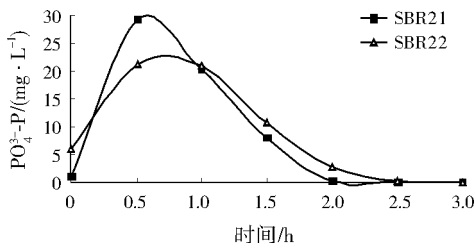


图 3 试验第 2 阶段典型周期内的磷变化曲线

Fig 3 Variation curves of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in a typical cycle during the second experimental phase

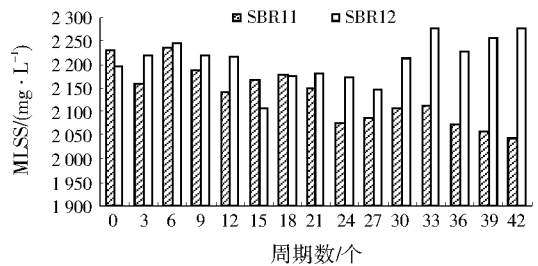


图 4 试验第 1 阶段 MLSS 的变化

Fig 4 Variations of MLSS during the first experimental phase

期间内 MLSS 相对保持稳定, 之后 SBR12 中的 MLSS 逐渐上升, 而 SBR11 中的 MLSS 逐渐下降。

为进一步研究非稳定状态下除磷过程的特点, 第 2 阶段开始每周期进水体积从 3 L 增加到 5 L, 稳定运行后发现其除磷规律与第 1 阶段完全相同。另外, 尽管进水体积有所增加, 但是 SBR11 和 SBR21 厌氧搅拌末期的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 基本相同, 分别为 29.58、29.25 mg/L, 其厌氧搅拌期比释磷量 ($M_{\text{PO}_4^{3-}\text{-P}}/M_{\text{MLSS}}$) 分别为 0.014、0.013, 即每毫克污泥(以 MLSS 计, 下同)释磷量(以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 计, 下同)分别为 0.014、0.013 mg。SBR12 和 SBR22 也呈现出与之相似的变化规律。由于瞬时进水会导致有机底物的快速吸收, 进水完全混合之后系统中已经含有一些释放的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (如图 2、图 3 所示)。为了刨除这部分瞬时释放出来的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 对计算厌氧搅拌期总释放 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响, 鉴于在整个试验过程的各个阶段除磷效果一直稳定地保持良好状态, 认为在瞬时进水之前系统内没有 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的存在。这样计算出的 SBR12 和 SBR22 厌氧搅拌期的比释磷量分别为 0.009、0.010。由此可见, 厌氧搅拌期比释磷量与进水体积无关, 而与进水方式密切相关。这可能是因为运行条件相似的情况下, 污泥的除磷性能主要取决于进水中的 C/P, 而本试验原水水质一直保持不变, 因此进水方式相同的情况下, 各阶段污泥除磷能力相近。相对于瞬时进水, 连续进水在厌氧搅拌期平均可以增加 42.11% 的比释磷量。

2.2 进水方式对反硝化和释磷关于有机碳源竞争的影响

为了进一步研究非稳定状态下除磷过程的特点, 本试验在厌氧搅拌期每 5 min 取一次水样, 详细地考察了 2 种进水方式下释磷过程的异同。由图 5 可见, 连续进水时释磷速率开始很低, 之后迅速升高, 并且在厌氧搅拌期的剩余时间内保持不变。结合同期的 $\text{NO}_x\text{-N}$ ($\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$) 浓度分析发现, 释磷速率的突然升高和 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的反硝化结束存

在着非常好的一致性。这可能是由于当 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 存在时,对磷的释放存在着强烈的抑制作用^[11]。本试验采用乙酸钠作为唯一碳源,乙酸钠属于溶解性易生物降解碳源^[12],是反硝化快速进行的理想碳源。本试验中,在稀释作用下,瞬时进水之后 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度已经降得很低,再加上乙酸钠高效的反硝化作用,导致进水完全混合之后水中几乎检测不到 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的存在。因此在瞬时进水的情况下,厌氧搅拌期的释磷速率没有明显的初始抑制现象,而是一直保持恒定。

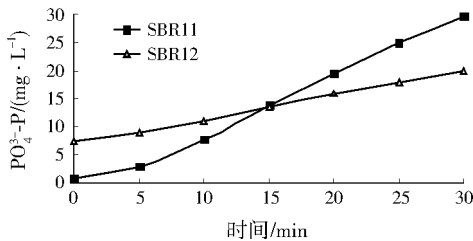


图5 试验第1阶段厌氧搅拌期磷变化曲线

Fig. 5 Variation curves of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in anaerobic period during the first experimental phase

另外,根据图5计算可知,厌氧搅拌期稳定后的平均比释磷速率在连续进水的情况下为 0.03 h^{-1} ,而在瞬时进水时仅为 0.01 h^{-1} 。笔者认为,导致2种进水方式下比释磷速率差距悬殊的原因主要是由于合成PHB的碳源来源不同。连续进水可以源源不断地提供乙酸钠,在水中不存在 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的情况下这部分乙酸钠几乎全部被PAO吸收用于合成PHB,同时将 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放到水中,这步反应进行得很快。而在瞬时进水的情况下,合成PHB的碳源可能来自于初始贮存的内碳源,代谢途径复杂,导致其释磷速率缓慢。

2.3 限制曝气对贮存作用的影响

传统除磷理论认为,生物除磷过程分为释磷和吸磷2大部分。释磷在厌氧环境下进行,而吸磷可以在好氧或缺氧环境下进行。但是BRDJANOVIC等^[13]研究发现,好氧状态下乙酸钠的存在同样会引起 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放,不过这部分释放的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在后续的好氧期不能够完全被PAO吸收,从而引起强化除磷系统(EBPR)性能的恶化。为了研究 O_2 的存在对非稳定状态下除磷过程的影响,进行了第3阶段试验。其运行方式与第1阶段相似,只是在搅拌阶段进行限制曝气,控制DO小于 0.1 mg/L 。结果发现,限制曝气对2种进水方式除磷过程的影响都很明显(如图6所示)。2个系统的除磷性能相对第1阶段的试验均出现恶化,这与BRDJANOVIC的

研究结果相同。在进水搅拌期间, SBR31和SBR32的比释磷量分别为 0.006 、 0.004 ,相比没有限制曝气的SBR11和SBR12分别下降了 57.14% 和 55.56% 。这主要是因为限制曝气时,进水中的部分有机底物直接被异养好氧菌氧化分解,从而减少了PAO释磷过程中有机底物的来源。另外,限制曝气对2种进水方式释磷过程的影响程度相似,其原因还有待于进一步研究。

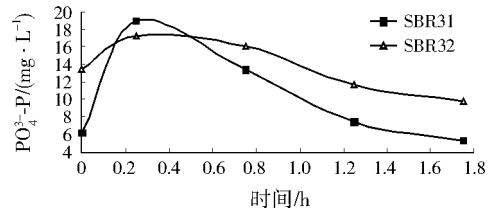


图6 试验第3阶段典型周期内的磷变化曲线

Fig. 6 Variation curves of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in a typical cycle during the third experimental phase

2.4 贮存作用对污泥沉降性的影响

传统的贮存理论认为,非丝状菌微生物在底物丰富的状态下具有更强的贮存能力,而被贮存物质在底物匮乏时又能够被代谢产生能量或者合成蛋白质,从而使非丝状菌在高度动态的系统中具有竞争优势。但越来越多的研究发现证明,非丝状菌相对丝状菌具有底物贮存优势的说法并不能作为一条普遍规律。连续进水由于进水被瞬时无限稀释,因此不利于底物贮存的发生。而瞬时进水则可以提供最大的初始底物浓度,从而促进贮存作用。按照表2的方式运行后,第1阶段平行试验的污泥沉降性变化见图7。SBR11的沉降性变化并不明显,稍微有恶化趋势(SVI变大),而SBR12的沉降性初始阶段比较稳定,之后则有明显的好转趋势(SVI变小)。SCHULER等^[14]曾经指出,在丝状菌大量存在的活性污泥中,污泥沉降性与MLSS密切相关。分析发现,MLSS在SBR11中随着运行周期数的增加而降低,而在SBR12中则逐渐升高,这在一定程度上影响了污泥沉降性^[15]。但是本试验中MLSS的变化

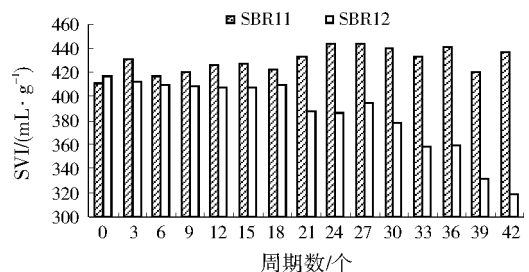


图7 试验第1阶段污泥沉降性的变化

Fig. 7 Variations of sludge settle ability during the first experimental phase

还不足以导致沉降性发生如此明显的改变, 并且结合镜检图片, 发现丝状菌数量确实大幅度减少了, 絮体也变得更加密实。由此可见, 进水方式的不同是引起第 1 阶段平行试验沉降性出现差异的主要原因。

但是第 2 阶段的平行试验却没有出现相似的趋势(如图 8 所示), 反而是连续进水的 SBR21 比瞬时进水的 SBR22 沉降性好, 结合微生物相分析发现, 2 者活性污泥中的丝状菌数量都没有发生太大的变化。由此可见, 利用贮存作用并不能绝对成功地抑制丝状菌生长, 它受到诸如污泥初始状态、运行方式、环境因素等许多条件的综合复杂影响, 其机制还需要今后进行深入的研究。

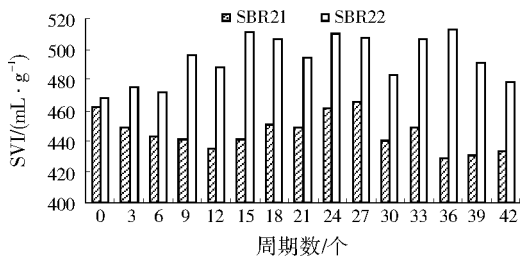


图 8 试验第 2 阶段污泥沉降性的变化

Fig 8 Variations of sludge settle ability during the second experimental phase

3 结 论

(1) 在试验的厌氧搅拌期, 连续进水相对瞬时进水更有助于 PAO 吸收有机物进行释磷。且在运行条件相似时, 比释磷量与每个周期进水体积无关。

(2) 相对于连续进水, 瞬时进水更有助于促进微生物利用有机底物进行自身的生长。

(3) 连续进水时, 释磷速率在 $\text{NO}_x\text{-N}$ 反硝化结束后突然升高, 且在厌氧搅拌期其余时间内基本保持不变。

(4) 限制曝气对连续进水和瞬时进水释磷过程都存在明显的影响, 且对 2 者的影响程度相似。

参考文献:

[1] CLEMENTS M O, FOSTER S J. Starvation recovery of *Staphylococcus aureus* 8325-4 [J]. Microbiology, 1998, 144 (11): 1755-1763.

[2] MAJONE M, MASSANISSO P, CARUCCI A, et al. Influence of storage on kinetic selection to control aerobic filamentous bulking[J]. Wat. Sci. Technol., 1996, 34 (5/6): 223-232.

[3] MAJONE M, BECCARI M, DIONISI D, et al. Effect of periodic feeding on substrate uptake and storage rates by a pure culture of *Thiothrix* (CT3 strain) [J]. Water Research, 2007, 41 (1): 177-187.

[4] MARTINS A M P, PAGILLA K, HEIJNEN J J, et al. Filamentous bulking sludge: a critical review [J]. Water Research, 2004, 38(4): 793-817.

[5] MARTINS A M P, HEIJNEN J J, VANLOOSDRECHT M C M, et al. Effect of feeding pattern and storage on the sludge settleability under aerobic conditions [J]. Water Research, 2003, 37(11): 2555-2570.

[6] ANDREASEN K, NIELSEN P. Growth of microthrix parvifila in nutrient removal activated sludge plants studies of in situ physiology [J]. Water Research, 2000, 34(5): 1559-1569.

[7] TSUNEDA S, OHNO T, SOEJIMA K, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate accumulating organisms in a sequencing batch reactor [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 27(3): 191-196.

[8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[9] CIGGIN A S, KARAHAN O, ORHON D. Effect of high nitrate concentration on PHB storage in sequencing batch reactor under anoxic conditions [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1376-1382.

[10] MINO T, VAN LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. Water Research, 1998, 32(11): 3193-3207.

[11] 彭永臻, 侯红勋, 孙洪伟, 等. A^2/O 氧化沟工艺中 NO_3^- 对生物除磷影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(8): 1311-1314.

[12] EKAMA G A, DOLD L, MARAIS G V R. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge system [J]. Wat. Sci. Technol., 1986, 18(6): 91-114.

[13] BRDJANOVIC D, SLAMET A, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater [J]. Water Research, 1998, 32(1): 200-208.

[14] SCHULER A J, JANG H. Causes of variable biomass density and its effects on settleability in full-scale biological wastewater treatment systems [J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(5): 1675-1681.

[15] SCHULER A J, JANG H. Density effects on activated sludge zone settling velocities [J]. Water Research, 2007, 41(8): 1814-1822.

编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2009-07-22)

(上接第 3 页)

[10] HODGES B R, DALLIMORE C. Estuary and lake computer model: elcom science manual code version 2. 0.0 [M]. Perth: University of Western Australia, 2001.

[11] SPILLMAN C M, IMBERGER J. Modelling the effects of Po River discharge, internal nutrient cycling and hydrodynamics on biogeochemistry of the Northern Adriatic Sea [J]. Journal of Marine Systems, 2007, 68(1): 167-200.

[12] HODGES B R, LAVAL B, WADZUK B M. Numerical error assessment and a temporal horizon for internal waves in a hydrostatic model [J]. Ocean Modelling, 2006, 13(1): 44-64.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2009-02-26)