反硝化除磷颗粒污泥的培养与除磷性能

李 军¹,张宇坤¹,韦 甦¹,王亚宜²,马 骁¹,彭永臻³

(1.浙江工业大学建筑工程学院,杭州 310014; 2.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092;3.北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,北京 100124)

摘 要:以普通絮状污泥为接种污泥,人工配制生活污水,采用厌氧/缺氧/好氧的运行方式,通过在缺氧段投加硝酸盐氮和控制选择压。经 98 d 的培养与调整在 SBR 中获得具有反硝化除磷功能的颗粒污泥.稳定运行的颗粒污泥 粒径主要在 0.3 ~ 0.5 mm SVI 约为 45 mL/g ρ(MLSS) 约为 4 000 mg/L.具有反硝化除磷功能的颗粒污泥对 COD、 氨氮和磷酸盐的去除率分别可达 88%、96% 和 90%.通过分析磷的去向及 X 射线衍射检测结果可知存在颗粒污泥 的磷酸盐沉淀除磷现象.培养的反硝化除磷颗粒污泥除生物除磷外,还具有磷酸盐固化于污泥颗粒方式除磷.

关键词:除磷;反硝化除磷;颗粒污泥;选择压 中图分类号:X 703.1 文献标志码:A 文章编号:0254-0037(2012)03-0456-06

Culture and Phosphorus Removal Property of Granular Sludge for Denitrifying Phosphorus Removal

LI Jun¹, ZHANG Yu-kun¹, WEI Su¹, WANG Ya-yi², MA Xiao¹, PENG Yong-zhen³

(1. College of Civil Engineering , Zhejiang University of Technology , Hangzhou 310014 , China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science & Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The granular sludge for denitrifying phosphorus removal is successfully formed in a sequencing batch reactor (SBR) fed with synthetic wastewater , by controlling the operational modes of anaerobic / anoxic/aerobic, anoxic addition of the nitrate, and selection pressure. The granular sludge turns into a shape with a diameter of 0.3 to 0.5 mm, and sludge volume index (SVI) and mixed liquid suspended solid (MLSS) are maintained at 45 mL/g and 4 000 mg/L, respectively, during the steady operation. The granular sludge for the denitrifying phosphorus removal also shows a good nutrient removal capability, with the COD, ammonia nitrogen and phosphorus removal efficiencies of 88%, 96% and 90%, respectively. The fate of phosphorus and the X-ray diffraction test results suggest the existence of granular sludge phosphorus removal in the experiment uses biological phosphorus removal , and it also has phosphorus removal through phosphate precipitation in granular sludge.

Key words: phosphorus removal; denitrifying phosphorus removal; granular sludge; selection pressure

收稿日期: 2010-01-16.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50878195);北京市教育委员会科技创新平台资助项目(PXM2008_014204_050843); 浙江省重点科技计划资助项目(2008C23083).

作者简介: 李 军(1969—),男,教授,主要从事污水生物处理方面的研究, E-mail: tanweilijun@zjut.edu.cn.

反硝化聚磷菌 (denitrifying polyphosphate accumulating organisms DNPAOs) 以硝酸盐氮和氧气 作为电子受体 細胞内聚羟基烷酸(PHAs) 为电子供 体 使除磷和反硝化在同一个环境下完成 避免了反 硝化菌与聚磷菌对碳源的争夺,很好地实现了碳源 的节省和剩余污泥的减量^[1-3].颗粒污泥的形成是 微生物体的一种自凝聚现象(auto-immobilization 或 self-immobilization) 选择压可以表示种群内的选择 作用大小. 与絮状污泥相比 ,颗粒污泥具有生物量 大、沉降速度快、抗冲击负荷等优点[4-9]. 近几年 /学 者对颗粒污泥的反硝化除磷性能开展了一些研究, 唐艳奎等^[10]采用厌氧/好氧/缺氧的运行方式对富 含反硝化聚磷菌的活性污泥进行培养 35 d 后获得 成熟的反硝化除磷颗粒污泥,磷的去除率可达 96%; 刘小英等^[11] 以普通活性污泥为接种污泥,先 以厌氧/好氧方式培养除磷颗粒污泥,再采用厌氧/ 缺氧/好氧的运行方式将其诱导成为反硝化聚磷颗 粒污泥 缺氧段最大比吸磷速率为 27.9 mg/(g•h). 以上研究主要通过对富含反硝化聚磷菌的污泥进行 颗粒化培养或对已经颗粒化的污泥进行反硝化诱导 来获得具有反硝化除磷功能的颗粒污泥,但以普通 活性污泥为接种污泥直接进行反硝化除磷颗粒化培 养的研究还不多.本试验尝试把反硝化除磷和颗粒 污泥工艺结合起来 以普通活性污泥为接种污泥 在 培养颗粒污泥的同时富集反硝化聚磷菌 ,并考察其 除磷效果.

1 材料与方法

1.1 原水配制与接种污泥

试验用水采用人工配制污水^[12],主要成份是 CH₃COONa、NH₄Cl、KH₂PO₄•3H₂O,COD 质量浓度 为 250 mg/L、氨氮质量浓度为 20 mg/L、磷酸盐质量 浓度为 9 mg/L 左右.试验接种的污泥来源于某污 水处理厂二沉池排放的剩余污泥.

1.2 试验装置及运行方式

试验装置如图 1 所示,反应器高 70 cm,直径 19 cm,有效容积为 11 L,总容积为 14 L,由顶部进水, 每周期出水 6.5 L.采用计量泵定时在缺氧段投加 一定量的 NaNO₃.系统采用时间程序控制器控制进 水、搅拌、加药、曝气、排水、闲置等过程.系统运行 方式为厌氧/缺氧/好氧(A/A/O),各操作时间分别 为:进水 10 min,厌氧搅拌 90 min,缺氧搅拌 90 min, 曝气 120 min,沉淀 20 min(培养阶段)或 13 min (调整阶段),出水 20 min,闲置 10 min(培养阶段) 或 17 min(调整阶段).其容积负荷为 0.59 kg/(m³・ d) 在厌氧和缺氧段都进行搅拌 转速为 150 r/min, 好氧段曝气量为 1 m³/h,表面气速为 0.98 cm/s,厌 氧段 ρ(DO)为 0 mg/L 缺氧段 ρ(DO)为 0 ~0.3 mg/L, 好氧段 ρ(DO)为 2 ~6 mg/L 系统 pH 值为 7.4 ~8.5.

实验分为培养阶段、调整阶段 I、调整阶段 II 三 部分.在培养阶段(0一第40天)不排泥,缺氧段硝 酸钠的投量使得反应器混合液 ρ (NO₃⁻-N)在0一第 10天为10 mg/L;在第11天一第20天为20 mg/L; 在第21天—第40天为30 mg/L,目的是初步培养并 强化污泥的反硝化除磷能力.在调整阶段 I(第41 天一第70天)将沉淀时间由20 min 降为13 min,目 的是使污泥指数(SVI)进一步降低及排出部分含磷 污泥.调整阶段 II(第70天一第98天)将缺氧段 NO₃⁻-N 投量由30 mg/L 降为20 mg/L,目的是在降 低 SVI 的同时,减弱过高的出水 ρ (NO₃-N)对反硝化 除磷的抑制作用.



图 1 厌氧/缺氧/好氧 SBR 试验装置示意 Fig. 1 Schematic of the anaerobic/anoxic/aerobic SBR

1.3 分析项目及方法

COD 采用快速消解-分光光度法(DR/890, HACH)测定,NH₄⁺-N、PO₄⁻-P、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、 MLSS、SVI均采用国家环保局发布的标准分析方法 检测.污泥中总磷的测定采用过硫酸钾消解后测定 正磷酸盐的方法^[13].颗粒污泥的直径、粒径分布采 用 Motic 生物显微镜拍照,通过专业图形分析软件 Image-Pro Plus 进行分析. 2 结果与讨论

- 2.1 试验结果
- 2.1.1 颗粒污泥的形态变化

系统运行过程中污泥形态的变化如图 2. 接种 污泥结构松散,呈褐色,污泥指数为 117 mL/g,通过 一段时间的培养,污泥颜色逐渐转为黄褐色,在运行 22 d 后反应器内发现细小颗粒污泥,粒径小于 0.3 mm 颗粒较为松散、不光滑. 在运行 40 d 后 ,发现形态完整、表面光滑、结构致密的颗粒污泥,平均粒径为 201 μm ,但形状不规则,均一性较差,平均圆度为 1.83. 在系统运行 70 d 后 ,污泥形态变化较小,进入 稳定期. 颗粒污泥外观呈淡黄色 ,为近似球形或椭 球形 ,结构紧密 ,平均粒径为 331 μm ,平均圆度为 1.57.



图 2 污泥形态的变化 Fig. 2 Morphological change of sludge

图 3 表示污泥颗粒化过程中粒径分布的变化过程. 40 d 后 颗粒污泥粒径基本达到平衡 粒径分布 主要集中在 223~1000 μm 约占总量的 53%.



Fig. 3 Comparison of grain diameter distribution in different periods

反应器内 ρ (MLSS)和 SVI 变化如图 4 所示. 培 养阶段 ρ (MLSS)稳定增长 SVI 逐步下降 污泥颗粒 化趋势明显 培养阶段末期 ρ (MLSS)约为 5 500 mg/ L SVI 平均为 59 mL/g. 第 40 天将沉淀时间由 20 min 缩短为 13 min 进入到调整阶段 I. 调整过后第 1 周 ρ (MLSS)降低 导致污泥负荷增大 SVI 略微升 高. 之后 ρ (MLSS)逐渐增大 SVI 逐渐降低,调整阶 段 I 末 ρ (MLSS)约为 3 200 mg/L ,SVI 平均为 55 mL/g. 在调整阶段 II 末 ρ (MLSS)达到 4 000 mg/L 左右 SVI 降为 47 mL/g.

反硝化除磷颗粒污泥运行 98 d 出水 COD 平均





质量浓度 31 mg/L ,平均去除率达 88.3%.

图 5(a) 可以看出,在培养期污泥硝化功能逐渐 增强,在末期出水氨氮质量浓度为 1.3 mg/L,去除 率达到 95%.图 5(b) 可发现在培养期末期以 NO₃⁻-N N 为主.图 5(c) 显示随着缺氧段 NO₃⁻-N 投量的逐 渐增大,污泥对磷的去除能力逐步增强 0一第 20 天 出水磷质量浓度逐渐降低,在第 20 天时出水磷质量 浓度达 1.5 mg/L,由于没有排过泥,第 20 天一第 38 天出水磷质量浓度有所升高.缺氧末 $\rho(NO_2^{-}-N)$ 、 $\rho(NO_3^{-}-N)$ 基本为零意味着缺氧段反硝化吸磷效果 很好,缺氧段投放 30 mg/L 的 NO₃⁻-N 没有剩余;进 水磷平均质量浓度 9.4 mg/L,厌氧段结束平均质量 浓度为 48.7 mg/L,缺氧段结束平均质量浓度为 15 mg/L,出水磷平均质量浓度为 4.1 mg/L,缺氧段磷 的吸收量达 33.7 mg/L. 磷的平均去除率达到 56%.



- 图 5 进水、厌氧末、缺氧末、好氧末 NH₄⁺ -N ,COD , NO₂⁻ -N ,NO₃⁻ -N ,PO₄^{3⁻} -P 随时间的变化
- Fig. 5 NH_4^+ -N , COD , NO_2^- -N , NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P concentrations of influent , end of anaerobic , end of anoxic , and end of aerobic

图 5(a) 显示,调整阶段出水氨氮平均质量浓度 为 0.88 mg/L,氨氮平均去除率达到 96%.在调整 阶段 I,由于沉淀时间缩短,出水 ρ (SS)在 100~200 mg/L ρ (MLSS)急剧下降(见图 4),导致在缺氧段 部分的 NO₃-N 不能得到利用 随之累积并造成出水 硝态氮增加(见图 5(b)).缺氧末的 ρ (NO₃-N)由 初期的 0 mg/L逐渐增大到 20 mg/L,好氧末的 ρ (NO₃-N)由初期的 15 mg/L逐渐增大到 30 mg/L. 由于 ρ (MLSS)的降低和出水 ρ (NO₃-N)的升高,系 统污泥厌氧放磷总量和吸磷总量总体上逐步降低, 但由于大量含磷污泥的排出,磷的总去除率仍然可 以达到 63% 反硝化吸磷速率为 1.8 mg/(g•h)(见 图 5(c)).

鉴于 ρ (MLSS) 下降使得缺氧段 NO₃⁻-N 消耗量 降低 将缺氧段 NO₃⁻-N 投量由 30 mg/L 降为 20 mg/ L 对系统进行第 2 次调整.由于 ρ (NO₃⁻-N) 的减 少 在厌氧段污泥放磷总量得到快速提高 相应的缺 氧吸磷量明显增加(见图 5(c)).调整阶段 II 运行 15 d 以后出水 ρ (SS) 稳定在 54 ~ 103 mg/L,出水磷 平均质量浓度为 0.7 mg/L,平均去除率达到 92%, 反硝化吸磷速率为 2.9 mg/(g•h).

2.1.3 1个循环反应周期内水质的变化

图 6 给出试验装置的 1 个运行周期内各水质参 数的变化情况. 在厌氧段 COD 被快速利用 磷酸盐 被快速释放 ,30 min 后 ρ(COD) 降到 100 mg/L 以 下 磷酸盐在 45 min 后达到最高. 缺氧段开始前集 中投加硝酸钠 使反应器内 $\rho(NO_3^--N)$ 为 20 mg/L, 可以看到在缺氧段前 30 min 磷被大量吸收 NO3-N 也逐步被消耗,NO2-N 逐渐增多,这说明一部分 NO₃-N 首先转化成为 NO₂-N 但不能被反硝化聚磷 菌很快利用,所以产生了部分积累.但值得注意的 是 随着 NO₃-N 被完全消耗 ,NO₅-N 也逐渐减少, 磷酸盐继续降低 这说明在颗粒污泥系统中 少量的 NO₂-N 不会对反硝化吸磷产生抑制 相反可以作为 电子受体,进行反硝化聚磷^[14].在好氧段,磷酸盐 含量逐步降低 ,NH₄⁺-N 被氧化 ,转化为 NO₃⁻-N ,好 氧段结束 NO₂-N 没有积累. 出水磷质量浓度为 1.1 mg/L ,去除率可达 87% ,反硝化吸磷速率为 3.2 mg/ (g•h).



2.2 工艺特性分析

 1) 在缺氧段采用投加硝酸盐氮的方式培养具 有反硝化除磷功能的颗粒污泥是可行的,同时在曝 气剪切力和设置一定选择压(沉淀时间)的条件下 促成颗粒污泥的初步形成.通过后续减少沉淀时间 和调整硝酸盐氮的投量,进一步促进了颗粒污泥的 形成并稳定了反硝化除磷的效果.因此采用本方法 可以培养出有效的反硝化除磷颗粒污泥.

2)试验运行各阶段反映出厌氧放磷量主要受 到排泥量和出水硝酸盐氮的影响,减少沉淀时间造 成沉降性能差的污泥排出反应器外,同时也减少了 系统中总磷的含量.由于出水后残留高质量浓度的 硝酸盐会造成在下周期厌氧时消耗大量碳源,造成 厌氧放磷受到抑制.缺氧反硝化吸磷量基本与厌氧 放磷量成正相关关系.反硝化吸磷量占总吸磷量的 比例在各阶段为72%~95%.好氧阶段主要作用是 硝化、吸收小部分剩余磷及提供促进颗粒污泥形成 的曝气剪切力.

3) 由于反硝化除磷污泥实现了颗粒化,其所需 沉淀时间将大大减少. 但一定的选择压会造成出水 ρ(SS) 较高,这必然影响出水中磷的含量. 为控制稳 定运行出水的ρ(SS),采用较低的有机负荷和相对 长的沉淀时间,有利于控制反应器中稳定的污泥质 量浓度和降低出水的ρ(SS).

4) 具有反硝化除磷功能的颗粒污泥除磷机理 与普通活性污泥除磷机理有所不同.如图 7 所示, 根据测得的污泥中总磷含量和出水ρ(SS)均值,对 稳定运行后的系统磷量进行物料衡算,其中沉淀作 用带走的磷为总进磷量与各部分测得出磷量之差. 可以看出:出水(滤后水)磷量很低;由于选择压的 原因造成出水ρ(SS)(50~100 mg/L)相对活性污泥 要高,由此排出的磷量占的比例最大;由于颗粒污泥 的原因,污水中钙、镁、铁等金属元素容易和磷产生 磷酸盐沉淀^[15,17],这部分磷量约占14%,而采用 XRD(X-ray diffraction,X射线衍射)测试结果证明 颗粒污泥中存在大量的 Ca₃(PO₄)₂和 FeP₄,如图 8 所示.





图 8 厌氧末污泥灰分 XRD 检测结果 Fig. 8 XRD result of anaerobic ending sludge

3 结论

 在 SBR 中采用厌氧/缺氧/好氧运行方式,以 普通絮状活性污泥为接种污泥,在缺氧时投加硝酸 盐、较低的容积负荷和一定的选择压下 经过98 d 的培 养与调整获得了具有反硝化除磷功能的颗粒污泥.

2) 培养的反硝化除磷颗粒污泥具有良好除磷功 能 在本试验条件下,对磷的去除率可达 90%.系统 的磷去除主要是通过出水带出的 SS 排放以及磷酸盐 沉淀固化于颗粒污泥内 2 种途径实现.X 射线衍射 检测结果显示,磷酸盐沉淀成分主要有 Ca₃(PO₄)₂ 和 FeP₄。

参考文献:

- [1] WANG Y Y, PENG Y Z, PENG C Y, et al. Influence of ORP variation, carbon source and nitrate concentration on denitrifying phosphorus removal by DPB sludge from dephanox process [J]. Wat Sci Tech, 2004, 50 (10): 153-161.
- [2] WANG Y Y , PENG Y Z , LI T W , et al. Phosphorus removal under anoxic conditions in a continuous-flow A_2N two sludge process [J]. Wat Sci Technol , 2004 , 50(6) : 37–44.
- [3] MERZOUKI M , BERNET N , DELGENES J P , et al. Effect of prefermentation on denitrifying phosphorus removal in slaughterhouse wastewater [J]. Bioresource Technology , 2005 , 12(96) : 1317–1322.
- [4] 竺建荣,刘纯新. 好氧颗粒活性污泥的培养及理化特性研究[J]. 环境科学,1999,20(2):38-41.
 ZHU Jian-rong, LIU Chun-xin. Cultivation and physic chemical characteristics of granular activated sludge in alternation of anaerobic/aerobic process [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1999,20(2):38-41. (in Chinese)
- [5] LI A J , YANG S F , LI X Y , et al. Microbial population dynamics during aerobic sludge granulation at different

organic loading rates [J]. Water Res , 2008 , 42: 3552-3560.

- [6] SEARS K, ALLEMAN J E, BARNARD J L, et al. Density and activity characterization of activated sludge flocs [J]. Environ Eng , 2006, 132: 1235–1242.
- [7] LIU Y, TAY J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment [J]. Biotechnology Advances , 2004 , 22: 533-663.
- [8] TAY J H , PAN S , HE Y , et al. Effect of organic rate on aerobic granulation. I: reactor performance [J]. Journal of Environmental Engineering , 2004 , 130(10) : 1094–1101.
- [9] TAY J H , PAN S , HE Y , et al. Effect of organic rate on aerobic granulation. II: characteristics of aerobic granular [J]. Journal of Environmental Engineering , 2004 , 130 (10): 1102–1109.
- [10] 唐艳奎,童张法,张寒冰,等.颗粒污泥的反硝化除 磷研究[J]. 中国给水排水,2007,23(17):32-36. TANG Yan-kui, TONG Zhang-fa, ZHANG Han-bing, et al. Study on denitrifying phosphorus removal by granular sludge [J]. China Water and Wastewater, 2007,23 (17):32-36. (in Chinese)
- [11] 刘小英,姜应和,郭超,等.SBR 中除磷颗粒污泥的 培养和 A/O 及 A/A/O 颗粒污泥工艺除磷特性研究 [J].环境科学,2009,30(9):2655-2660. LIU Xiao-ying, JIANG Ying-he, GUO Chao, et al. Formation of the phosphorus removal granular sludge and phosphorus removal characteristics of the anaerobic/oxic and anaerobic/anoxic/oxic granular sludge process in SBR[J]. Environmental Science, 2009,30(9):2655-
- [12] LI J, GARNY K, NEU T, et al. Comparison of some characteristics of aerobic granules and sludge flocs from sequencing batch reactors [J]. Wat Sci Tech, 2007, 55

2660. (in Chinese)

(8-9): 403-411.

- [13] 陈国梅. 钼酸铵分光光度法测定城市污泥中的总磷
 [J]. 中国给水排水,2006,22(2): 85-86.
 CHEN Guo-mei. Ammonium molybdate spectro-photometric method for determination of total phosphorus in municipal sewage sludge [J]. China Water and Wastewater,2006,22(2): 85-86. (in Chinese)
- [14] 黄荣新,李冬,张杰,等. 电子受体亚硝酸氮在反硝 化除磷过程中的作用[J]. 环境科学学报,2007,27 (7): 1141-1144.

HUANG Rong-xin, LI Dong, ZHANG Jie, et al. The effect of nitrite as electron acceptor on the denitrifying phosphorus removal process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27 (7): 1141-1144. (in Chinese)

- [15] APPELDOOM K J , BOOM A J , KORTSTEE G J , et al. Contribution of precipitated phosphates and acid-soluble polyphosphate to enhanced biological phosphate removal [J]. Water Res , 1992 , 26: 937–943.
- [16] MAURER M, ABRAMOVICH D, SIEGRIST H, et al. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in waste-water treatment [J]. Water Res , 1998 , 33(2): 484-493.
- [17] 吕娟,陈银广,顾国维.好氧颗粒污泥在生物强化除 磷中的应用[J].环境科学与技术,2006,29(7): 106-108.

LÜ Juan, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei. Enhanced biological removal of phosphate by aerobic granular sludge [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29 (7): 106–108. (in Chinese)

(责任编辑 张 蕾)