

文章编号:1671-6833(2018)04-0046-05

反应时间和碳磷比对单级好氧除磷的影响

彭赵旭, 韩 微, 彭志远, 雷志超, 陈 干

(郑州大学 水利与环境学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 为了研究单级好氧除磷工艺的影响因素, 采用序批式间歇反应器(SBR), 通过设定不同的反应时间和进水碳磷比(质量比), 考察了单级好氧过程中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度、聚- β -羟基丁酸盐(PHB)以及 DO、ORP 等参数的变化. 结果表明, 在 DO 浓度低于 0.6 mg/L 的单级好氧系统中, 存在着稳定的生物除磷现象. 进水末期污泥中的 PHB 含量与放磷量近似成正比, 且适当地缩短反应时间有助于强化除磷效果. 碳磷比与除磷的关系比较复杂, 当 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度恒定时, 增加碳磷比可显著强化放磷和吸磷过程; 当碳源浓度恒定时, 增加碳磷比对强化除磷的作用有限. ORP 的变化趋势能够清楚地指示除磷的过程, 当 ORP 小于 -150 mV 时, 系统会发生显著的磷释放. 在低溶解氧环境下, 传质受限产生的厌氧微环境是发生单级好氧生物除磷的重要原因.

关键词: 生物除磷; 单级好氧; 碳磷比; 低溶解氧; ORP

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2018.01.007

0 引言

传统理论认为生物除磷需要在交替的厌氧、好氧环境中进行. 厌氧时聚磷菌(PAOs)吸收挥发性脂肪酸(VFAs)合成聚- β -羟基丁酸盐(PHB), 同时水解体内多聚磷酸盐放磷; 好氧时, PAOs 氧化 PHB 合成糖原, 同时吸磷生成多聚磷酸盐. 由于吸磷量远大于放磷量, 因此通过排放剩余污泥可以实现除磷^[1]. 近年来, 很多研究发现单级好氧条件下也能够实现生物除磷^[2]. 杨帆等^[3]指出其主要原因是微生物对储能物质的消耗和存贮过程与传统途径存在差异. Wang 等^[4]发现单级好氧运行时糖原能够代替 PHB 为吸磷过程提供能量, 但是目前还没有单级好氧生物除磷实际应用的案例^[5]. 如果能够实现, 再结合好氧环境下的同步硝化反硝化等技术, 势必会开发出新型的生物脱氮除磷工艺. 笔者通过考察好氧时间和碳磷比这两个主要参数对单级好氧除磷工艺的影响, 旨在为其实际应用提供理论支持与技术指导.

1 材料与方法

1.1 试验用水来源和水质

试验采用人工配水, 理论上认为微生物体内的碳磷比为 100:1. 为了强化除磷, 配水时加入了更多的磷. 具体配方为每升水中添加 0.33 ~ 1.32 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.17 g NH_4Cl , 0.02 ~ 0.04 g KH_2PO_4 , 0.38 g NaHCO_3 , 0.04 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.08 g MgSO_4 和 0.3 mL 营养液^[6]. 主要水质成分及其浓度如表 1 所示.

表 1 废水水质

Tab. 1 Water quality of wastewater

| 水质参数 | COD | BOD ₅ | $\text{NH}_4^+\text{-N}$ | $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ | 碱度 (CaCO_3 计) |
|--|-----------|------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 163 ~ 654 | 105 ~ 420 | 43.7 | 4.3 ~ 8.6 | 400 |

1.2 试验装置和方法

SBR 反应器上部为圆柱形, 下部为圆锥体, 总有效容积 12 L. 每周由进水(3 L, 进水时曝气)、曝气、沉淀、滗水和闲置组成. 曝气末段排放

收稿日期:2017-03-10; 修订日期:2017-05-20

基金项目:高等学校重点科研项目(17A560029)

作者简介:彭赵旭(1983—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事污水脱氮除磷新技术研究, E-mail: pengzhaoxu1983@163.com.

一定体积的泥水混合液来控制污泥浓度. 采用7个SBR反应器进行试验,通过调节反应时间和碳磷比来考察单级好氧除磷过程的变化,具体方式见表2,其中BOD₅表示5 d生化需氧量. 用SBR1、SBR2和SBR3来研究反应时间的影响;用

SBR3、SBR4、SBR5、SBR1、SBR6、SBR7分别研究PO₄³⁻-P浓度恒定和碳源浓度恒定时碳磷比的影响. 种泥取自哈尔滨文昌污水处理厂(AO工艺),均分到7个反应器中进行驯化,待性能稳定后开始试验. 温度由加热棒控制在(21 ± 1) °C.

表2 不同试验阶段的运行方式

Tab.2 Operation model under different experimental stages

| 反应器 | 进水时间/h | 好氧时间/h | 沉淀时间/h | 滗水时间/h | 闲置时间/h | BOD ₅ /(mg·L ⁻¹) | PO ₄ ³⁻ -P的浓度/(mg·L ⁻¹) | 碳磷比 |
|------|--------|--------|--------|---|--------|---|---|------|
| SBR1 | 0.5 | 3.5 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 210 | 4.3 | 48.8 |
| SBR2 | 0.5 | 3.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 210 | 4.3 | 48.8 |
| SBR3 | 0.5 | 2.5 | 1.0 | 0.5 | 1.5 | 210 | 4.3 | 48.8 |
| SBR4 | 0.5 | 2.5 | 1.0 | 0.5 | 1.5 | 420 | 4.3 | 96.6 |
| SBR5 | 0.5 | 2.5 | 1.0 | 0.5 | 1.5 | 105 | 4.3 | 24.4 |
| SBR6 | 0.5 | 3.5 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 210 | 6.4 | 32.8 |
| SBR7 | 0.5 | 3.5 | 1.0 | 0.5 </td <td>0.5</td> <td>210</td> <td>8.6</td> <td>24.4</td> | 0.5 | 210 | 8.6 | 24.4 |

1.3 检测分析项目

COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P、SV、SVI和MLSS等均采用国家标准方法测定^[7]. DO(溶解氧)、pH值和ORP(氧化还原电位)用WTW 340i溶解氧仪在线检测. PHB采用气相色谱法,具体操作过程见Wang等^[4]介绍的方法. 微生物相采用OLYMPUS BX51型光学显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对单级好氧除磷的影响

改变反应时间主要影响活性污泥中的微生物种类,而改变碳磷比主要影响好氧除磷的代谢途径,因此本研究仅考察当碳磷比为48.8时反应时间对好氧除磷的影响. 在进水末SBR1、SBR2、SBR3中的磷浓度分别为13.81、14.88、15.97 mg/L;在好氧末段,SBR1、SBR2、SBR3中磷浓度分别为2.56、0.37、0.57 mg/L,且除磷性能随反应时间减小而略有增强(图1所示). 其主要原因是污泥龄不同,3组反应器的SRT分别为10.00、8.75、7.50 d,较小的SRT更有助于PAOs的富集,提高除磷效率.

虽然是单级好氧运行,但是每周期初期均发生了明显的放磷现象. 这是因为在电子受体与电子供体共同存在时,部分PAOs可以直接从氧化COD的过程中获得能量^[8],以保证放磷的进行. 另外在进水阶段碳源浓度较高,PAOs吸收乙酸合成PHB的过程也会伴随着放磷. 进水末期SBR1、SBR2、SBR3中平均每克MLVSS中含有7.88、9.51、10.16 mg的PHB.

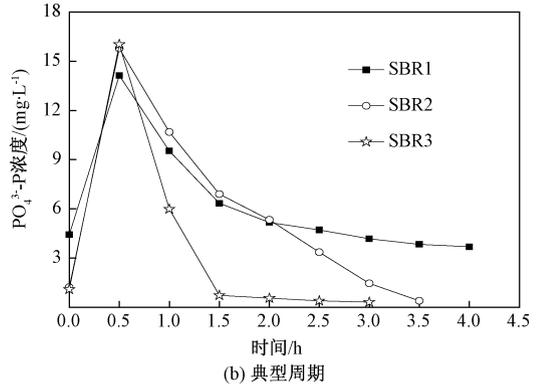
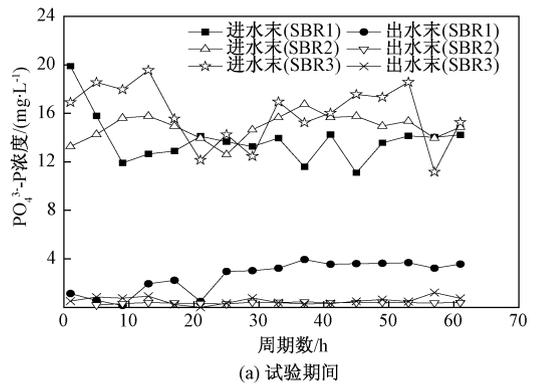


图1 反应时间对单级好氧除磷的影响

Fig.1 Impacts of reaction time on single-stage aerobic phosphorus removal process

PHB的产生常伴随着微生物的进食和饥饿,该过程是微生物强化碳源贮存作用的体现^[9]. 除PAOs之外,Microthrix parvicella和Nostocoida limicola II等常见于污泥膨胀和污泥泡沫中的菌,也有强大的有机物贮存能力^[9]. 这些丝状菌都非常适应好氧环境,因此污泥沉降性均出现了恶化.

生物除磷中吸收单位乙酸所释放的磷取决于

混合液 pH 值、PAOs 体内多聚磷酸盐含量、糖原含量等许多因素^[1]. 本试验 SBR1、SBR2、SBR3 吸磷/放磷的平均比值分别为 1.07、1.12、1.11, 而一般厌氧/好氧除磷系统中该值可达 2.0^[10]. 这是因为与合成 PHB 相比, 合成糖原需要降解的多聚磷酸盐较少. 在单级好氧条件下, 乙酸主要用于糖原等细胞内化合物的合成, 故影响了吸磷表现^[10].

2.2 碳磷比对单级好氧除磷的影响

2.2.1 磷浓度恒定

在磷浓度恒定时, 通过改变碳源控制 SBR4、SBR3、SBR5 的进水碳磷比分别为 96.6、48.8、24.4, 除磷性能随碳磷比的增加显著增强(图 2 所示). 进水末期 SBR4、SBR3、SBR5 中平均每克 MLVSS 中含有 22.09、10.16、6.34 mg 的 PHB, 对应的放磷量为 436.06、169.23、94.56 mg, 两者近似成正比. 进一步分析发现, 停止进水后放磷迅速减弱, 吸磷逐渐增强, 且吸磷主要是在 PHB 含量较充足的情况下进行的, 在好氧末期 PHB 含量已很有限, 吸磷过程趋于停滞.

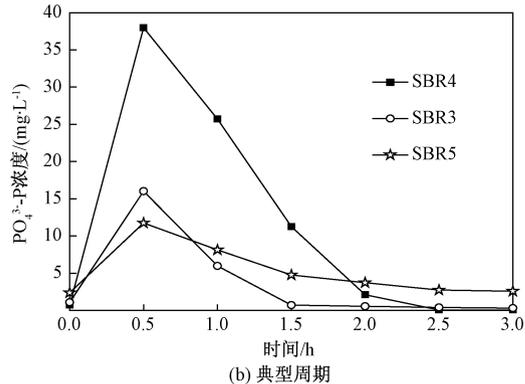
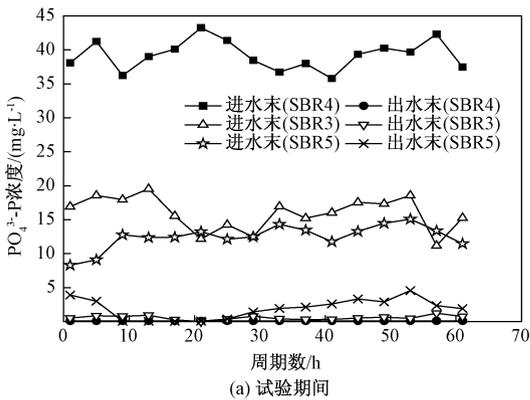


图 2 碳磷比对单级好氧除磷的影响(磷浓度恒定)

Fig.2 Impacts of C to P ratio on single-stage aerobic phosphorus removal process (phosphorus concentration constant)

细胞中的碳磷比在 100 左右, SBR4 的进水碳磷比高达 96.6, 其磷主要是通过同化作用去除

的. 而 SBR5 的进水碳磷比仅为 24.4, 虽然生物除磷现象较弱, 但是磷主要是通过 PAOs 的过量吸收去除的. 其原因是低碳磷的条件有助于 PAOs 在和聚糖菌(GAOs)的竞争中获得优势^[11-12]. SBR4、SBR3 和 SBR5 中好氧吸磷/放磷比分别为 1.04、1.11 和 1.16, 比值越大说明 PAOs 在除磷中所起的作用越大, 也验证了上述规律.

2.2.2 BOD₅ 浓度恒定

BOD₅ 浓度恒定, 通过改变磷控制 SBR1、SBR6、SBR7 的进水碳磷比, 碳磷比分别为 48.8、32.8 和 24.4, 除磷性能随碳磷比的减小未出现明显变化, 出水都有不同程度的磷剩余(图 3 所示).

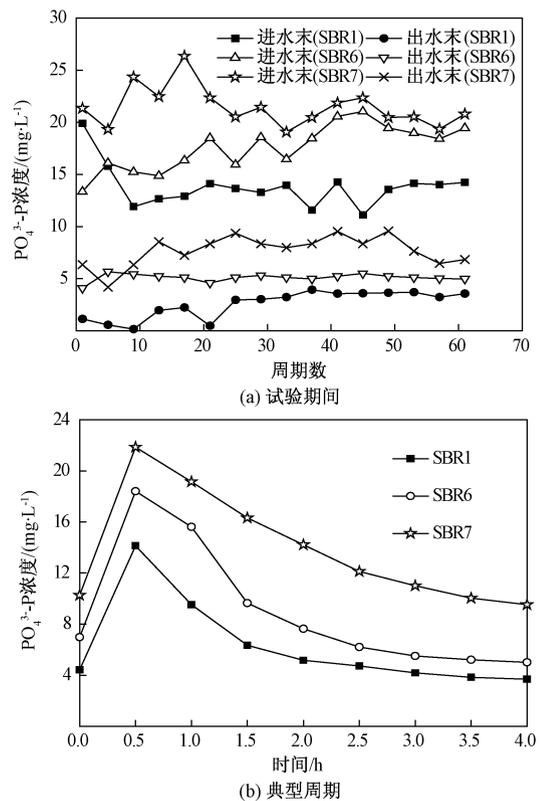


图 3 碳磷比对单级好氧除磷的影响(BOD₅ 浓度恒定)

Fig.3 Impacts of C to P ratio on single-stage aerobic phosphorus removal process (BOD₅ concentration constant)

原水碳源一部分经过活性污泥吸附、氧化而被降解. 在单个周期内, COD 浓度随时间均保持在 40 mg/L 左右, 无明显波动. 另一部分碳源被吸收合成 PHB 等内碳源, 进水末期平均每克 MLVSS 中含有 7.88、8.23、8.14 mg 的 PHB. 可见当碳源相同时, 碳磷比对碳源的利用途径影响不大^[13]. 本阶段试验通过稳定碳源浓度, 改变磷浓度来调节碳磷比, 与第二阶段调节碳磷比的方式不同, 除磷性能几乎未受任何影响. SBR1、SBR6、SBR7 中好氧吸磷/放磷的比值分别为 1.07、1.15、1.12. 相比改变磷浓度, 改变碳源对除磷的影响更大.

2.3 单级好氧除磷的原因

本试验各单级好氧系统都出现了生物除磷迹象,且在 SRT 小于 7.5 d,碳磷比大于 24.4 时还近似实现了完全去除. 深入分析每周期在线参数的变化,发现存在一些共性规律,DO 和 ORP 的变化如图 4 所示. 从图 4 中可见,平均 DO 浓度均在小于 0.6 mg/L 的低水平. 受传质阻力的影响,氧在向活性污泥内部扩散时会受到强烈抑制,从而在絮体内部形成厌氧微环境^[14].

ORP 能够反映混合液的氧化还原状态,在生物除磷系统中,还与除磷进程关系密切. 一般来说,放磷过程伴随着 ORP 下降,吸磷过程伴随着 ORP 上升. 有研究发现当 ORP 值在 $-80 \sim -150$ mV 时,会发生明显的磷释放^[15]. 结合图 2 (b)、图 3 (b)与图 4 (b)分析可见,本试验每周期的 ORP 数值也呈现出先下降后上升的趋势. 在进水阶段 ORP 一直处于下降状态,至进水末期均低于 -150 mV,且都发生了显著放磷. 进水结束后随着好氧反应的进行,ORP 逐渐升高,至好氧末期都超过了 0 mV. 但是 ORP 数值与吸磷过程的进展程度之间并无明显关系,因为 ORP 主要反映的是环境的氧化还原状态,而吸磷的过程除了需要电子受体之外,还与 PAOs 体内的 PHB 含量、糖原含量等因素有关.

本试验的 DO 浓度已经控制在很低水平,通过进一步降低 DO 浓度来强化单级好氧除磷已很有限. 一般来说,进水方式会对活性污泥贮存有机物的过程产生显著影响,进水时间越短越有助于强化贮存作用,而强化贮存作用会促进合成 PHB,进而影响以乙酸为底物生物除磷系统的性能. 本试验进水采用一段式连续进水,进水时间集中但是强度有限. 若在适当提高进水强度的情况下采用多段式进水,很可能是合理利用碳源强化单级好氧除磷的有效方法,这还需要进一步的研究.

3 结论

(1) 在 DO 浓度低于 0.6 mg/L 的单级好氧系统中,存在着显著的生物除磷,且在 SRT 小于 7.5 d,碳磷比大于 24.4 的情况下还近似实现了完全除磷.

(2) 在好氧段无过度曝气的情况下,缩短曝气时间有助于小幅度地强化生物除磷. 进水末期活性污泥中的 PHB 含量与进水时的放磷量近似成正比.

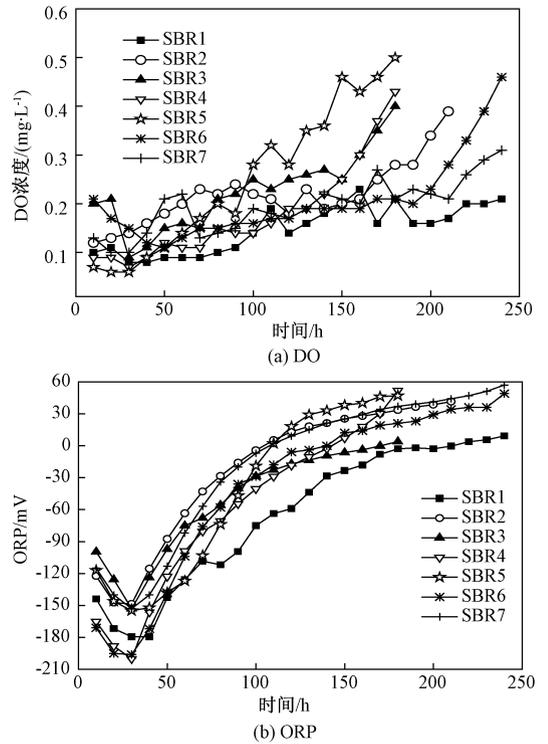


图 4 典型周期中 DO 和 ORP 的变化
Fig. 4 Variations of DO and ORP in a representative cycle

(3) 碳源浓度是影响生物除磷的重要因素. 当磷浓度恒定时,增加进水碳磷比能够显著强化生物除磷效果;当碳源浓度恒定时,增加进水碳磷比对除磷效果影响有限.

(4) 在以乙酸做唯一有机底物的情况下,低溶解氧环境中传质受限产生的厌氧微环境是导致单级好氧生物除磷发生的重要原因.

参考文献:

- [1] MINO T, VAN LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. Water research, 1998, 32 (11): 3193-3207.
- [2] 陈滢,彭永臻,杨向平,等. 低溶解氧 SBR 除磷工艺研究 [J]. 中国给水排水, 2004, 20 (8): 40-42.
- [3] 杨帆,王冬波,李小明,等. 单级好氧除磷工艺与厌氧/好氧除磷工艺的对比研究 [J]. 环境科学, 2011, 32 (11): 3379-3385.
- [4] WANG D B, LI X M, YANG Q, et al. The probable metabolic relation between phosphate uptake and energy storages formations under single-stage oxic condition [J]. Bioresource technology, 2009, 100 (17): 4005-4011.
- [5] 杨帆. 单级好氧除磷工艺与 A/O 除磷工艺的对比研究 [D]. 长沙: 湖南大学环境科学与工程学院, 2012.

- [6] 彭赵旭,彭澄瑶,何争光,等. 污泥龄对低氧丝状菌活性污泥微膨胀系统的影响[J]. 环境科学学报, 2015,35(1):245-251.
- [7] 国家环境保护总局. 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.
- [8] WACHTMEISTER A, KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge[J]. Water research, 1997, 31(3): 471-478.
- [9] MADONI P, DAVOLI D, GIBIN G. Survey of filamentous microorganisms from bulking and foaming activated-sludge plants in Italy[J]. Water research, 2000, 34(6): 1767-1772.
- [10] HESSELMANN R P X, VON RUMMEL R, RESNICK S M, et al. Anaerobic metabolism of bacteria performing enhanced biological phosphate removal[J]. Water research, 2000, 34(11): 3487-3494.
- [11] 王榕,成鹏飞,张建,等. 碳磷比对 SND 过程污染物去除及 N_2O 释放的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 32(2): 378-382.
- [12] WINKLER M K H, BASSIN J P, KLEEREBEZEM R, et al. Selective sludge removal in a segregated aerobic granular biomass system as a strategy to control PAO-GAO competition at high temperatures[J]. Water research, 2011, 45(11): 3291-3299.
- [13] 史静,吕锡武,朱光灿,等. 进水碳磷比对连续流反硝化除磷工艺脱氮除磷效果的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2012, 42(1): 94-98.
- [14] LV J H, YUAN L J, CHEN X, et al. Phosphorus metabolism and population dynamics in a biological phosphate-removal system with simultaneous anaerobic phosphate stripping[J]. Chemosphere, 2014, 117(1): 715-721.
- [15] 唐玉朝,伍昌年,杨慧,等. 改良氧化沟活性污泥 ORP 的调控及对磷吸收/释放的影响[J]. 工业水处理, 2012, 32(3): 19-22.

Impacts of Reaction Time and C to P Ratio on Single Aerobic Phosphorus Removal System

PENG-ZHAO Xu, HAN Wei, PENG Zhiyuan, LEI Zhichao, CHEN Gan

(College of Water Conservancy & Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the impact factors of single aerobic phosphorus removal process, sequencing batch reactor (SBR) was applied. Through altering reaction time and influent C/P, variations of PO_4^{3-} -P concentration, poly- β -hydroxybutyrate (PHB), parameters such as DO and ORP were investigated. The results showed that, when DO was below $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, stable biological phosphorus removal was existed in single aerobic system. The sludge PHB content at the end of feeding period was in proportion to the released phosphorus content, and decrease reaction time properly was helpful to enhance the phosphorus removal effect. The relation between C to P ratio and phosphorus removal was complex, when PO_4^{3-} -P concentration was constant, increase C to P ratio could enhance the processes of phosphorus release and uptake significantly; when carbon source concentration was constant, the effect of increase C to P ratio was limited. The variation tendency of ORP could distinctly indicate the phosphorus removal progress, when ORP was below -150 mV , significantly phosphorus release would happen. Under low DO condition, the micro-anaerobic environment caused by mass transfer resistance was the key reason for the take place of single biological phosphorus removal.

Key words: biological phosphorus removal; single aerobic; carbon to phosphorus ratio; low dissolved oxygen; ORP