

贺亮. 新型好氧/缺氧/好氧/延长闲置序批式反应器除磷性能[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(2): 225-228.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.02.065

新型好氧/缺氧/好氧/延长闲置序批式反应器除磷性能

贺亮

(核工业二〇三研究所, 陕西咸阳 712000)

摘要:近年来,厌氧/好氧生物除磷技术得到学者的普遍关注,然而该工艺存在对碳源的依赖程度高、脱氮效率低等弊端。报道1种新型除磷工艺,即好氧/缺氧/好氧/延长闲置序批式运行反应器,同时还研究初始pH值对该新型运行工艺除磷性能的影响。结果表明,初始pH值为8时,该工艺具有最佳除磷性能,且除磷量为 (4.01 ± 0.15) mg/g [以单位质量挥发性悬浮固体(VSS)中的含磷量计];进一步研究其机制表明,当pH值为8.0时,该运行工艺中聚磷菌(PAO)对聚磷的依赖程度较高,典型周期内游离亚硝酸的积累量少是该工艺展现出较好除磷效果的原因。

关键词:好氧/缺氧/好氧/延长闲置(O/A/O/EI)工艺;生物除磷;初始pH值;聚羟基脂肪酸酯(PHA)

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)02-0225-04

近年来,生物除磷技术得到广泛关注,一方面,该技术具有投资少、处理效果好等特点,另一方面,该技术对环境造成的二次污染小,从而使得该技术得到水厂的普遍应用^[1]。生物除磷技术主要依赖水体中的聚磷菌(PAO),这类菌群能够在厌氧的环境下吸收水体中的有机物,释放体内的聚磷,并将吸收后的有机物存储在体内合成聚羟基脂肪酸(PHA)。在随后的好氧条件下,PAO氧化厌氧条件下合成的PHA,将水体中过量的磷吸收。最后,通过排放富含磷的污泥实现生物除磷^[2]。在污水体系中同样存在另一类微生物聚糖菌(GAO),GAO的生活习性与PAO具有很大的相似性,只是GAO在好氧条件下不能吸磷,这就造成了GAO与PAO对碳源的竞争,最终导致除磷效果的恶化,情况严重时甚至会导致除磷系统的崩溃^[3-4]。

近年来,单极好氧除磷工艺由于其操作简单、除磷效果稳定等特点而得到广泛的研究,如序批式活性污泥法(SBR)在进水后未经严格厌氧阶段而直接曝气并延长闲置期(如210 min)仍能表现出良好的生物除磷性能,并证实了这种新型除磷工艺厌氧/延长闲置(O/EI)在除磷能量代谢方面与传统厌氧/好氧(O/A)工艺存在本质的差异^[4]。虽然O/EI工艺能够达到良好的除磷效果,但是其反硝化脱氮能力确实不理想,在处理实际生活污水时,总氮(TN)的去除效率仅为 $(43 \pm 4)\%$ ^[5-6]。笔者在研究O/EI工艺的基础上,设计新型脱氮除磷工艺(O/A/O/EI),即在O/EI工艺好氧段后添加适当时间的缺氧段以实现后置缺氧反硝化;另外,在缺氧段后增

设短时间的好氧段,以吸收缺氧段释放的磷,该工艺能够实现更加优良的除磷效果,且尚未有相关报道。

pH值是污水处理过程中的一个重要参数,一方面它能够影响污水反应体系中微生物的活性,另一方面,pH值也可以影响化学反应过程,实现化学除磷^[7-12]。在以往的研究中多通过反应过程严格控制pH值,然而这在实际运行中并不能很好地契合。控制初始pH值更能很好地反映实际情况,本研究同样分析不同初始pH值下新型O/A/O/EI反应工艺除磷效果的差异,并从代谢机制方面解释其中的原因。

1 材料与与方法

1.1 试验装置与运行

本试验在3个相同的玻璃反应器(R_1 、 R_2 、 R_3)中进行,反应器的有效容积为1.8 L。3个反应器的运行方式:瞬间进水→好氧曝气(120 min)→缺氧搅拌(90 min)→好氧曝气(60 min)→沉淀出水(30 min)→闲置(180 min)。试验污泥取自长沙市第一污水处理厂,在实验室母反应器驯化1个月取得良好的生物脱氮除磷效果(除磷率>95%,脱氮率>90%),试验初始活性污泥浓度为3 500 mg/L,污泥停留时间(SRT)控制在15 d。好氧曝气采用空气压缩机进行曝气,空气流速2 L/min。 R_1 、 R_2 、 R_3 反应器初始pH值通过人工添加0.5 mol/L氢氧化钠、0.5 mol/L盐酸分别控制在 (6.0 ± 0.1) 、 (7.0 ± 0.1) 、 (8.0 ± 0.1) ,反应过程中并不控制pH值。

1.2 试验污水水质

研究初始pH值对O/A/O/EI工艺脱氮除磷性能时所采用的污水为合成废水,以乙酸钠作为单一碳源,进水化学需氧量(COD)约为300 mg/L,以磷酸二氢钾作为磷源,浓度为

收稿日期:2015-12-07

作者简介:贺亮(1984—),男,陕西咸阳市人,硕士,工程师,从事环境影响评价与污染治理研究。E-mail:1225239930@qq.com。

10℃积温时空变化分析[J]. 地理学报, 2014, 69(5): 650-660.

[11]李静. 热量条件变化对积温及作物生长季的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(31): 12409, 12443.

[12]宋理明, 马扶林, 杨春玲. 门源盆地界限温度初终日及积温对温度升高的响应[J]. 青海气象, 2011(1): 27-31.

[13]马建勇, 谷晓平, 廖留峰. 21世纪贵州省 $\geq 10^\circ\text{C}$ 热量资源对气候变化的响应[J]. 中国农业气象, 2014, 35(2): 128-134.

[14]施能, 陈家其, 屠其璞. 中国近100年来4个年代际气候变化特征[J]. 气象学报, 1995, 53(4): 431-439.

[15]施能, 顾骏强, 黄先香, 等. 合成风场的统计检验和蒙特卡洛检验[J]. 大气科学, 2004, 28(6): 950-956.

15 mg/L [以正磷酸磷 ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$) 计,下同],因此碳磷比 (C/P) = 20 mg/mg (以单位质量 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 所含 COD 计,下同)^[12]有利于选择污泥中的 PAO。进水氨态氮 ($\text{NH}_3 - \text{N}$) 含量为 35 mg/L, 试验合成废水其他营养成分包括 5 mg/L CaCl_2 、5 mg/L MgSO_4 、1 mL/L 微量元素, 微量元素的组成见文献[4]。

1.3 分析方法

COD、混合液悬浮固体 (MLSS)、混合液挥发性悬浮固体 (MLVSS)、溶解性正磷酸盐 (SOP)、氨态氮、亚硝酸盐、硝酸盐含量的测定可根据标准检测方法^[13]; PHA 的测定采用气相色谱法^[4], 色谱仪的型号为安捷伦 6890N; 糖原质的测定采用苯酚-硫酸法^[4]; 溶解氧 (DO) 含量的测定采用便携式溶解

氧仪^[13]; pH 值的测定采用玻璃电极法^[13]。

2 结果与分析

2.1 3个反应器长期稳定运行的脱氮除磷性能

3个反应器平行运行 120 d, 出水磷、氮的含量见表 1、图 1, 可见经过 15 d 的 pH 值驯化, 出水水质基本趋于稳定。为了更加精确地反映单位污泥的脱氮除磷效率, 表 1 列出单位质量 VSS 的脱氮除磷量, 可见随 pH 值由 6.0 升高到 8.0, 单位质量 VSS 的除磷量也由 (2.78 ± 0.31) mg/g (以单位质量 VSS 的含磷量计, 下同) 升高到 (4.01 ± 0.15) mg/g。Zhang 等也曾报道, 在初始 pH 值在 7.6~8.0 之间时, A/O 工艺有较高的生物除磷 (BPR) 效率^[14]。

表 1 稳定期单位 VSS 脱氮除磷量及出水 $\text{NO}_x - \text{N}$ 含量

反应器编号	稳定除磷量 (mg/g)	稳定脱氮量 (mg/g)	出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量 (mg/L)	出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量 (mg/L)	VSS/SS 值
R ₁	2.78 ± 0.31	2.46 ± 0.24	1.36 ± 0.04	3.45 ± 0.06	0.73 ± 0.07
R ₂	3.34 ± 0.26	4.32 ± 0.19	0.35 ± 0.05	2.31 ± 0.03	0.64 ± 0.09
R ₃	4.01 ± 0.15	5.23 ± 0.27	0.23 ± 0.03	1.14 ± 0.08	0.53 ± 0.06

注: VSS/SS 值为挥发性有机质在总固体中的比值。

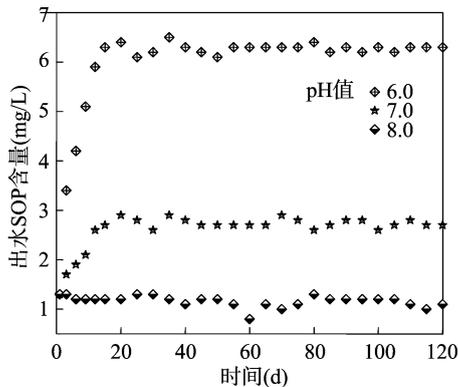


图 1 不同 pH 值对新型 O/AO/EI 工艺出水磷浓度的影响

本试验只控制初始 pH 值, 在反应过程中并不严格控制。由图 2 可见 3 个反应器中 pH 值的大体变化趋势: 在最初好氧的 60 min 内, pH 值逐渐上升, 60~90 min 内, pH 值逐渐缓慢下降; 在随后的缺氧时期, pH 值继续上升; 在第 2 好氧时期, pH 值再次呈现上升趋势并随后下降; 在最后的延长闲置阶段, pH 值略有下降。

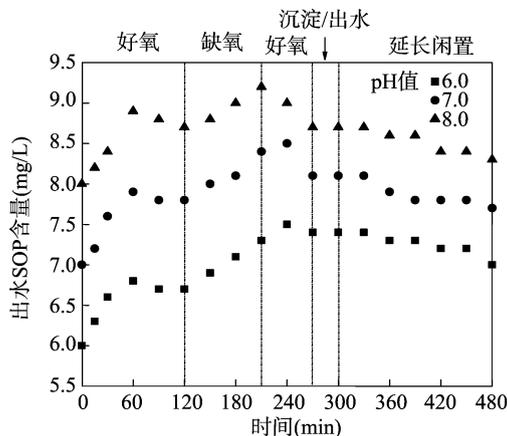


图 2 1 个反应周期内 pH 值的变化

2.2 典型周期内营养盐的变化

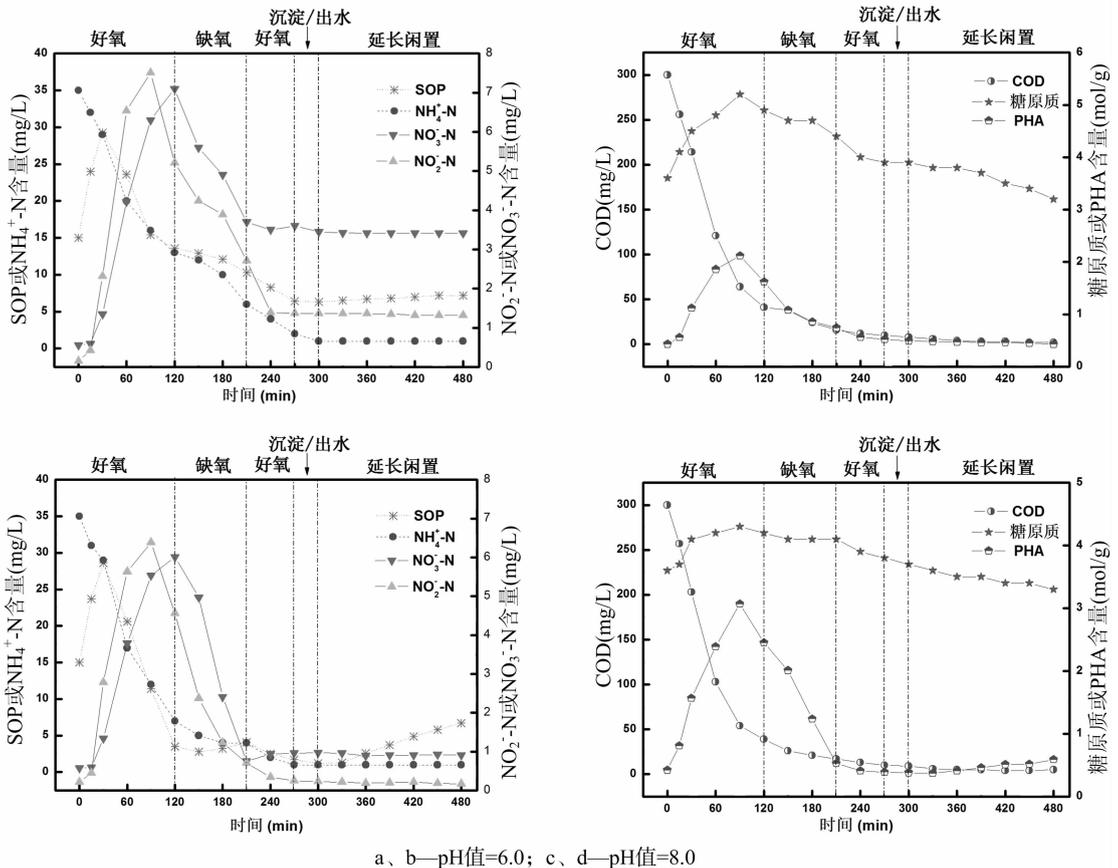
为了更好地阐释初始 pH 值 = 8.0 时, O/A/O/EI 工艺脱氮除磷效率较高的原因, 选取 pH 值 = 6.0、8.0 这 2 个典型 pH 值作对比。图 3 展示了 2 个典型 pH 值下稳定运行周期内物质的变化。由图 3-a、图 3-c 可见, R₁、R₃ 在周期反应的初始磷酸盐的含量稍有变化, 但在 30 min 后表现出超量吸磷, 在第 1 段好氧时期的吸磷量分别为 19.0、25.1 mg/L。在第 1 段好氧时期同时还存在 COD 迅速降解、氨氮的氧化及 $\text{NO}_x - \text{N}$ 的积累, R₁、R₃ 中亚硝态氮的最大积累量分别为 7.5、6.3 mg/L, 硝态氮的最大积累量分别为 7.1、6.0 mg/L。在缺氧段, R₁、R₃ 中发生了明显的反硝化作用, 但与此同时 R₃ 中发生了释磷现象, 且释磷量为 1.3 mg/L。在第 2 好氧时段, $\text{NO}_x - \text{N}$ 浓度在 2 个反应器中几乎没有发生变化, 在 R₃ 中, 前期缺氧段释放的磷在第 2 好氧期被吸收, 同时 R₁ 中也存在少量吸磷。在最后的延长闲置时期, R₃ 有明显的释磷, 释磷量达 5.4 mg/L, 而 R₁ 释磷量不明显。

2.3 典型周期内 COD、PHA 及糖原质的变化

内聚物的变化与生物除磷有密切关系^[14-15]。由图 3-b、图 3-d 可见, 在第 1 段好氧期, COD 迅速被消耗并伴随着 PHA、糖原质的积累, R₁、R₃ 的 PHA 最大积累量分别为 2.12、3.07 mmol/g (以单位质量 VSS 所含碳的物质的量计, 下同), 糖原质的最大积累量分别为 4.3、5.2 mmol/g (以单位质量 VSS 所含碳的物质的量计, 下同), PHA 合成量达最大值后逐步被氧化分解, PHA 及糖原质的变化趋势与 Wang 等研究^[4]相一致。进入缺氧期时 PHA 的含量分别为 1.62、2.45 mmol/g, 经过缺氧期, PHA 的含量均大幅降低, PHA 在缺氧期的大量降解为反硝化脱氮提供了能量。在第 2 段好氧期, R₃ 中 PHA 仍存在小幅降低。延长闲置阶段, 糖原质在 R₁ 中有较大的降解, 而在 R₃ 中几乎保持不变, 整个周期中糖原质含量在 R₃ 中的变化较大。

2.4 初始 pH 值对 O/A/O/EI 中除磷的影响

BPR 的实质就是诱导并利用污水中的某些微生物, 在一



a、b—pH值=6.0；c、d—pH值=8.0

图3 典型周期内 COD、内聚物、氮及磷的变化

定条件下过量摄取磷酸盐并合成体内贮能物质聚磷的能力^[16],聚磷在微生物代谢中起到的作用决定了摄磷能力。聚磷在微生物代谢过程中作为能源物质提供能量时,微生物就能超量摄取污水中的磷酸盐,BPR得以实现。

在第2段好氧末期,R₁、R₃中外在碳源(COD)均已消耗完,PHA含量也已恢复到初始水平。在延长闲置阶段,PAO维持自身代谢所需的能量来源于糖原的酵解和聚磷的水解,而以往的研究表明,在糖原、聚磷同时存在的情况下,糖原将是细菌维持自身生命活性的最初能源物质,直至糖原的含量降到最低为止^[17]。R₁在延长闲置时期仍贮存较高量的糖原,而R₃糖原的含量却降低到第1段好氧初期的水平,R₃闲置时期发生了较高释磷(5.4 mg/L),而R₁在延长闲置时期释磷却不明显,仅为0.7 mg/L,然而糖原的降解较大[降解量为0.8 mmol/g(以单位质量VSS所含碳的物质的量计)],这表明R₁在延长闲置期维持微生物自身生命和代谢所需的能量主要来源于糖原的酵解与少量聚磷水解,然而R₃在延长闲置时期所需的能量主要由聚磷的水解提供。聚磷虽然在2个典型pH值下均起到重要作用,但在R₃中作用更大。

R₃中PAO较R₁更加活跃的另外一个原因可能是游离亚硝酸(FNA)的抑制程度不同。Saito等曾报道FNA对PAO代谢有严重的抑制作用^[18-19],FNA主要通过影响有关磷酸盐去除酶的合成及表达影响PAO的代谢活性,从而降低生物除磷的性能。FNA的浓度可以表示为 $C_{FNA} = C_{NO_2} / (K \times 10 \times$

pH值) $[K = e^{-2.300/(T+273)}]$, C_{NO_2} 为亚硝态氮浓度,pH值、 T 分别为反应器中相应的pH值、温度^[20]。由图3-a、图3-c可见,R₁中亚硝酸盐最大积累浓度(7.51 mg/L)高于R₃(6.37 mg/L),而pH值在各反应段始终低于R₃(图2),由此可得R₁中FNA的浓度高于R₃。Pijuan等报道,0.52 μg/L(以NO₂⁻-N计)的FNA将对好氧摄磷产生50%的抑制作用^[19];而Saito等发现,当FNA为0.5 μg/L(以NO₂⁻-N计)时对PAO好氧吸磷及生长具有严重的抑制作用^[18]。R₁在第1段好氧期间FNA最大积累值为0.85 μg/L(以NO₂⁻-N计),而R₃中FNA最大积累值为0.03 μg/L(以NO₂⁻-N计)。好氧期积累的FNA对R₁中PAO的抑制更加严重,而FNA的积累量与R₃中较高的pH值关系密切,较高的pH值能够降低FNA的浓度。

PAO-GAO的竞争往往是导致A/O工艺中除磷效率降低的原因^[21]。活性污泥系统中GAO的出现会与PAO竞争污水中有限的碳源,造成BPR系统的恶化^[22-23]。Mino等研究发现,BPR系统中较高的糖原合成与降解表明系统中GAOs活性较强^[2,4]。在本研究中,R₁糖原的转化量明显大于R₃,从而表明R₁中GAO的活性较强。另外,表1中VSS/SS在R₁中为0.73±0.07,而在R₃中仅为0.53±0.06,Oehmen等研究表明,污泥系统中VSS/SS较低,说明活性污泥系统中较多的聚磷存在,从而PAO的数量也较多^[21]。这也与R₃中VSS的去磷量较R₁中多相符合[R₃、R₁分别为

(4.01 ± 0.15)、(2.78 ± 0.31) mg/g(以单位质量 VSS 中的含磷量计)。Filipe 等研究表明,PAO 在好氧条件下对 pH 值更加敏感,GAO 却受 pH 值影响较小,并且适当提高系统的 pH 值有助于 PAO 的生长^[8]。Oehmen 等研究表明,当系统 pH 值 = 8.0 时,A/O 工艺具有较高的除磷效率^[21]。在本研究中, R_3 中 pH 值较 R_1 中高,VSS 的除磷性能也较强。

3 结论

当初始 pH 值 = 8.0 时,新型 O/A/O/EI 工艺具有良好的脱氮除磷效率,其脱氮率为 (93 ± 2)%,除磷率为 (92 ± 3)%,除磷量为 (4.01 ± 0.15) mg/g(以单位质量 VSS 的含磷量计),脱氮量为 (5.23 ± 0.27) mg/g(以单位质量 VSS 的含氮量计)。

当初始 pH 值 = 8.0 时,聚磷发挥的作用更大,好氧期积累的 FNA 量较少,GAO 的活性较差是 BPR 效果较好的原因,较多的 PHA 在后置缺氧期的分解为脱氮提供了充足的能量。

参考文献:

- [1] Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended growth reactor[J]. *Water Research*, 1990, 24 (3): 297 - 302.
- [2] Mino T, Van L M. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process[J]. *Water Research*, 1998, 32 (11): 3193 - 3207.
- [3] Liu W T, Mino T, Nakamura K, et al. Glycogen accumulating population and its anaerobic substrate uptake in anaerobic - aerobic activated sludge without biological phosphorus removal[J]. *Water Research*, 1996, 30(1): 75 - 82.
- [4] Wang D B, Li X M, Yang Q, et al. Improved biological phosphorus removal performance driven by the aerobic/extended - idle regime with propionate as the sole carbon source[J]. *Water Research*, 2012, 46 (12): 3868 - 3878.
- [5] Wang D B, Zheng W, Liao D X, et al. Effect of initial pH control on biological phosphorus removal induced by the aerobic/extended - idle regime[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8): 2279 - 2287.
- [6] Filipe C D, Daigger G T, Grady C P Jr. Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus - accumulating organisms at different pHs [J]. *Biotechnology Bioengineering*, 2001, 76(1): 32 - 43.
- [7] Filipe C D, Daigger G T, Grady C P Jr. Effects of pH on the rates of aerobic metabolism of phosphorus - accumulating and glycogen - accumulating organisms[J]. *Water Environment Research*, 2001, 73 (2): 213 - 222.
- [8] Filipe C D, Daigger G T, Grady C P Jr. A metabolic model for acetate uptake under anaerobic conditions by glycogen accumulating organisms; stoichiometry, kinetics, and the effect of pH[J]. *Biotechnology Bioengineering*, 2001, 76(1): 17 - 31.

- [9] Filipe C D, Daigger G T, Grady C P Jr. pH as a key factor in the competition between glycogen - accumulating organisms and phosphorus - accumulating organisms [J]. *Water Environment Research*, 2001, 73(2): 223 - 232.
- [10] Villaverde, S, García - Encina, P A, Fdz - Polanco F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters[J]. *Water Research*, 1997, 31: 1180 - 1186.
- [11] Jetten M S M, Wagner M, Fuerst J, et al. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, 12: 283 - 288.
- [12] Broughton A, Pratt S, Shilton A. Enhanced biological phosphorus removal for high - strength wastewater with a low rbCOD:P ratio[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(5): 1236 - 1241.
- [13] 国家环保局《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.
- [14] Zhang C, Chen Y, Liu Y. The long - term effect of initial pH control on the enrichment culture of phosphorus - and glycogen - accumulating organisms with a mixture of propionic and acetic acids as carbon sources[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(11): 1713 - 1721.
- [15] Chang C H, Hao O J. Sequencing batch reactor system for nutrient removal: ORP and pH profiles[J]. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 1996, 67: 27 - 38.
- [16] Mullan A, Mcgrath J W, Adamson T, et al. Pilot - scale evaluation of the application of low pH - inducible polyphosphate accumulation to the biological removal of phosphate from wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 296 - 301.
- [17] Lu H B, Keller J, Yuan Z G. Endogenous metabolism of *Candidatus Accumilibacter phosphatis* under various starvation conditions[J]. *Water Research*, 2007, 41(20): 4646 - 4656.
- [18] Saito T, Brdjanovic D, van Loosdrecht M C. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms[J]. *Water Research*, 2004, 38(17): 3760 - 3768.
- [19] Pijuan M, Ye L, Yuan Z G. Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly - phosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 6063 - 6072.
- [20] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal - Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835 - 852.
- [21] Oehmen A, Vives M T, Lu H B, et al. The effect of pH on the competition between polyphosphate - accumulating organisms and glycogen - accumulating organisms [J]. *Water Research*, 2005, 39 (15): 3727 - 3737.
- [22] Coats E R, Mockos A, Loge F J. Post - anoxic denitrification driven by PHA and glycogen within enhanced biological phosphorus removal [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1019 - 1027.
- [23] Oehmen A, Lemos P C, Carvalho G, et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale [J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2271 - 2300.