

(AO)₃SBR 脱氮除磷试验研究

吕娟¹, 陈银广², 顾国维²

(1. 上海理工大学城市建设与环境工程学院, 上海 200093; 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)

摘要: 分别以人工配水和实际生活污水为研究对象, 采用厌氧、缺氧、好氧多级交替序批式反应器, 通过曝气时间、交替次数的调整对该系统的脱氮除磷效果进行了研究, 最终将工艺确定为厌氧 1.5 h → 好氧 1 h → 缺氧 1 h → 好氧 20 min → 缺氧 1 h → 好氧 20 min, 即(AO)₃SBR。结果表明, 该系统无论对于人工配水还是实际生活污水的脱氮除磷效果都很理想, 对 COD、总氮、总磷的去除率可分别达 88%、89%、99% 和 85%、75%、99.5%。同时发现以人工配水、实际生活污水为进水的系统利用单位质量 COD 合成 PHAs 量、释磷量有较大差别, 但 2 个系统缺氧产能效率与其好氧产能效率的比例则很接近, 分别为 49% 和 50%。

关键词: SBR; 脱氮除磷; 人工配水; 生活污水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0937-05

Biological Nitrogen and Phosphorus Removal in the Anaerobic-Aerobic-Anoxic-Aerobic-Anoxic-Aerobic Sequencing Batch Reactors

LÜ Juan¹, CHEN Yin-guang², GU Guo-wei²

(1. College of Urban Construction & Environmental Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The biological nitrogen and phosphorus removal was investigated in two anaerobic-anoxic-aerobic sequencing batch reactors (SBRs), which were fed with synthetic and municipal wastewater, respectively. The operating cycle of (AO)₃SBR was 1.5 h anaerobic → 1 h aerobic → 1 h anoxic → 20 min aerobic → 1 h anoxic → 20 min aerobic. The removal efficiency of COD, total nitrogen and total phosphorus for synthetic wastewater was 88%, 89%, 99%, respectively, while it was 85%, 75%, 99.5% for municipal wastewater. Furthermore, it was observed that though there were much differences in polyhydroxyalkanoates (PHAs) accumulation and phosphorous release in the anaerobic stage between two SBRs, the ratio of the anoxic energy production efficiency to the aerobic one was close to each other (49% versus 50%).

Key words: SBR; nitrogen and phosphorus removal; synthetic wastewater; municipal wastewater

污水排放中的大量氮、磷是导致受纳水体富营养化的主要原因, 随着水体富营养化问题的日渐凸现, 公众环境意识的加强, 污水脱氮除磷成为水污染控制中广受关注的热点。越来越多的国家和地区制定了严格的污水氮、磷排放标准。

由此可见, 无论是现有污水厂还是新建污水厂都面临着污水深度脱氮除磷的要求。而我国现阶段用于污水厂建设的资金相对短缺, 大部分污水处理厂是以国际银行贷款的情况下建立起来的。因此如何开创新型的污水处理工艺, 在低成本的条件下提高活性污泥的脱氮除磷效果以解决我国日益严重的水污染问题, 具有重要的理论和现实意义。

目前, 针对污水脱氮除磷的研究多以人工配水为对象^[1~3], 而实际生活污水比人工配水成分复杂, 因而上述试验结果并不能完全反映实际情况。本研究以人工配水和城市生活污水为对象, 建立生物脱氮除磷相结合的厌氧、好氧、缺氧多级交替的 SBR 工艺, 并对两研究对象的脱氮除磷效果及机理进行

了比较分析。

1 材料与方法

1.1 SBR 反应器

SBR 反应器为直筒形, 内径为 0.14 m, 高 0.3 m, 有效容积约 4.5 L, 置于 20℃恒温室内。反应器接种污泥取自上海市某污水处理厂, 反应器共 2 套, 分别采用人工配水和城市生活污水作为进水。反应器 A 的进水采用自来水配制, 配方见表 1^[4], 水质指标理论值如下: COD 400 mg/L, NH₄⁺-N 25 mg/L, TP 10 mg/L。另每 1 L 进水中加入 1 mL 1 mol/L 盐酸调节进水 pH 值为 6.8, 同时加入 1.2 mL 矿物盐溶液, 矿物盐溶液配方见表 2^[4]。反应器 B 的进水采用上海市某污水处理厂初沉池出水, 水质平均指标见表 3。

收稿日期: 2007-04-18; 修订日期: 2007-06-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50138010); 上海市曙光计划项目(05SG26)

作者简介: 吕娟(1983~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制,

E-mail: socrates_1983@163.com

2个反应器都由蠕动泵进水,每次2 L.静置沉淀后排出2 L上清液.通过好氧末排泥将泥龄控制在16 d左右,污泥浓度(MLSS)保持在3 000~3 500 mg/L.

表1 人工配水配方/mg·L⁻¹Table 1 Composition of synthetic wastewater/mg·L⁻¹

物质	浓度	物质	浓度
NaAc·3H ₂ O	850	NH ₄ Cl	114.6
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	50.3	MgSO ₄ ·7H ₂ O	180
KCl	72	无水 CaCl ₂	10.6
蛋白胨	5	NaHCO ₃	225

表2 矿物盐溶液配方/mg·L⁻¹Table 2 Nutrient solution of synthetic wastewater/mg·L⁻¹

物质	浓度	物质	浓度
FeCl ₃ ·6H ₂ O	375	MnCl ₂ ·4H ₂ O	30
H ₃ BO ₃	37.5	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	30
CuSO ₄ ·5H ₂ O	7.5	EDTA	2 500
KI	45		

表3 生活污水水质指标/mg·L⁻¹Table 3 Characteristics of municipal wastewater/mg·L⁻¹

指标	COD	NH ₄ ⁺ -N	TN	TP
范围	196.8~324.6	16.8~58.1	23.9~64.5	2.2~5.4
均值	248.7	37.45	44.2	3.8

本实验研究经过4个阶段:反应器首先在厌氧-好氧条件下稳定运行2个月(阶段Ⅰ)以富集聚磷菌(PAOs),随后在A(厌氧)O(好氧)SBR的好氧段中引入一定时间的缺氧段(1~1.5 h)以促使反硝化聚磷菌(DPAOs)的生长,同时调整厌氧时间(从2 h缩短为1.5 h)长度以及厌氧、好氧的交替次数(如图1阶段Ⅱ~Ⅲ所示).最终的周期模式(阶段Ⅳ)包括厌氧(含进水)1.5 h,好氧1 h,缺氧1 h,好氧20 min,缺氧1 h,好氧20 min以及1 h的静置沉淀、排水,即(AO)₃SBR.

1.2 试验方法

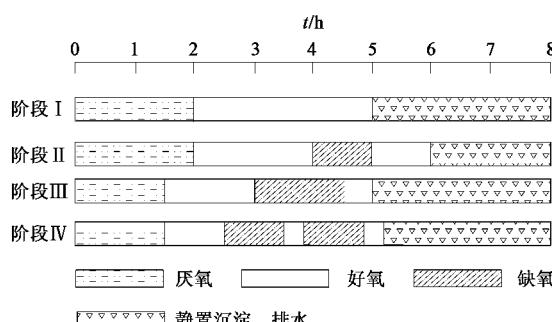


图1 不同阶段SBR系统运行示意

Fig.1 Operational conditions of SBR in different phases

在反应器排水之后将活性污泥取出,静置15~20 min弃去上清液后,将污泥悬浮于0.85% NaCl溶液中,再静置弃去上清液.反复操作上述步骤3次以洗去混合液中的硝态氮.再将污泥重新置于反应器中,用自来水将污泥定容至排水后的体积.自进水开始计时,每隔一定时间取样测定各指标.

分析指标包括NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN、TP、COD、MLSS、VSS等常规指标,以及胞内聚合物PHAs、糖原等非常规指标.常规指标的测定参见文献[5],非常规指标聚羟基链烷酸(PHAs)采用气相色谱法分析^[6~8],糖原采用蒽酮法测定^[9].

2 结果与讨论

2.1 运行结果

2.1.1 反应器A运行结果

以人工配水为进水的反应器A系统中各基质的变化如图2所示.可以看出:①厌氧段,进水溶解性COD迅速降低,胞内PHAs含量(以单位VSS计,下同)由13.5 mg/g增加至57.15 mg/g,与此同时磷大量释放,由进水10 mg/L上升至65 mg/L,污泥胞内糖原则与释磷、PHAs的变化趋势相反,即糖原含量逐渐下降;②好氧段,PAOs利用O₂为电子受体吸磷,曝气1 h后TP浓度下降至6.41 mg/L,由于硝化速度较缓慢,氨氮浓度下降较慢,仅从15.43 mg/L下降至8.82 mg/L,同时伴随着亚硝态氮、硝态氮浓度的上升.该过程中PHAs被大量利用,而糖原则得到再生;③缺氧1 h,由于残余溶解氧的存在以及微生物自身生长对氨氮的需求,氨氮浓度降至5.96 mg/L,DPAOs则以PHAs为内碳源,利用硝态氮作为电子受体进行反硝化除磷,缺氧结束时,磷浓度已降为0.6 mg/L;④好氧20 min使氨氮浓度进一步降低至2.93 mg/L,亚硝态氮、硝态氮浓度分别上升至1.46 mg/L、2.43 mg/L;⑤再次缺氧1 h,经过反硝化作用亚硝态氮、硝态氮浓度下降为1.2 mg/L、1.1 mg/L,氨氮、磷浓度分别降至1.19 mg/L、0.25 mg/L;⑥最后的20 min好氧,亚硝态氮被继续氧化为硝态氮,避免了出水亚硝态氮对水体的污染.由于水中磷浓度已经相当的低,因此该过程中并未表现出继续吸磷.但是从图2可看出,厌氧合成的PHAs并未被完全耗尽,若进水磷浓度较高时,在此好氧段内仍会出现磷的吸收.在此周期内系统对COD、TN、TP的去除率分别达88%、89%、99%.

2.1.2 反应器B运行结果

从图3可以看出,以生活污水为进水的反应器

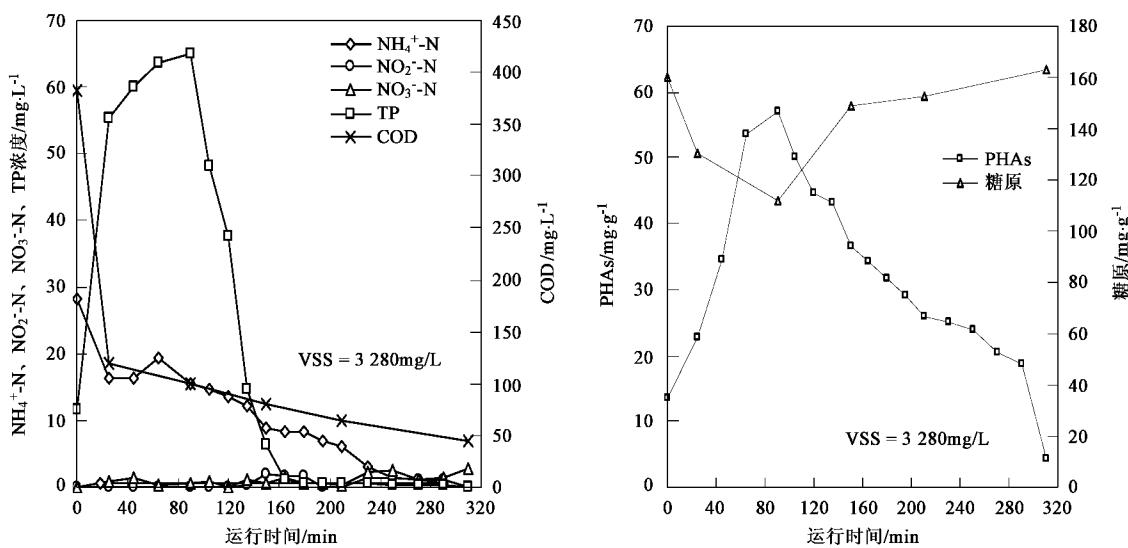


图 2 1个周期内反应器 A 各基质浓度变化曲线

Fig. 2 Substrate transformations in one cycle of SBR A

B 在 1 个周期内各基质的变化趋势与反应器 A 一致, 即: ① 厌氧搅拌时, 利用进水中的碳源合成 PHAs 释磷, 污泥胞内糖原同时被微生物利用, 但由于生活污水 COD 较低(仅为 248 mg/L), 因此释磷量较少, 厌氧末污泥混和液中磷的浓度仅达到 9.19 mg/L; ② 开始曝气后, 氨氮不断转化为硝态氮和亚硝态氮, PAOs 利用胞内 PHAs 作为碳源开始吸磷, 好氧 1 h 后磷浓度降至 1.5 mg/L, 此时氨氮浓度减少至 5.15 mg/L; ③ 缺氧 1 h 使硝态氮浓度由好氧末的 7.07 mg/L 下降为 4.81 mg/L, 同时磷的浓度进一步降低为 0.7 mg/L; ④ 随后的 20 min 好氧, PAOs 继续降解胞内 PHAs 吸磷, 好氧结束后 TP 浓度降到 0.5 mg/L 以

下, 而氨氮浓度降为 2.76 mg/L; ⑤ 缺氧 1 h 过程中, 由于残余溶解氧的作用使氨氮浓度降为 1.4 mg/L, 由于此时作为内碳源的胞内 PHAs 含量较低, 反硝化脱氮作用不是非常明显, 同时磷的浓度进一步降为 0.25 mg/L; ⑥ 最后的 20 min 曝气将残余氨氮浓度减少至 1 mg/L, 出水中 TP 浓度为 0.15 mg/L, 硝态氮浓度为 5.4 mg/L, 亚硝态氮未检出。不难看出在吸磷的过程中, 伴随污泥胞内聚合物 PHAs 的降解, 糖原又被重新合成。

与反应器 A 的不同之处在于, 由于采用实际生活污水作为进水, 水质成分比较复杂, COD 较低且其中易降解有机物含量较低, 因此厌氧末 TP 浓度

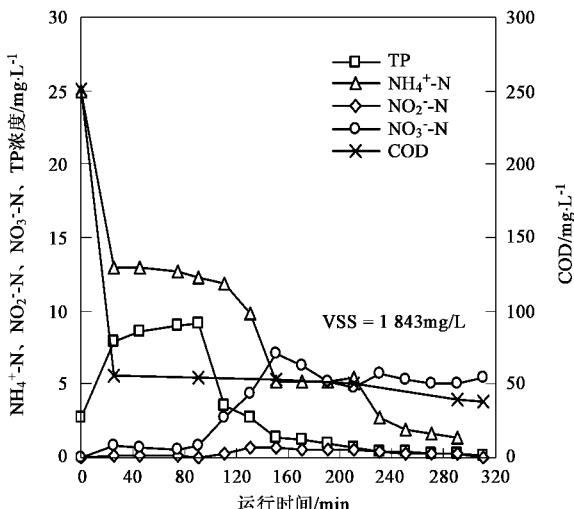
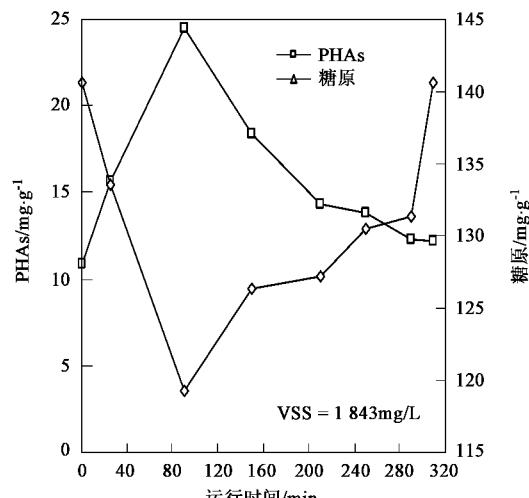


图 3 1个周期内反应器 B 各基质浓度变化曲线

Fig. 3 Substrate transformations in one cycle of SBR B



(9.19 mg/L)远低于反应器 A(65 mg/L),合成的 PHAs (24.50 mg/g)低于反应器 A(57.15 mg/g).但是并未影响对氮、磷的去除,系统对 COD、TN、TP 的去除率分别为 85%、75%、99.5%.

2.2 讨论

由 SBR 运行结果可看出,无论进水采用人工配水还是实际生活污水,(AO)₃SBR 系统的脱氮除磷效果均较理想.为进一步研究该系统的脱氮除磷机理,有必要对 2 个反应器 1 个周期内好氧、缺(厌)氧 TN、TP、PHAs 变化量进行分析(表 4 和表 5).

表 4 反应器 A 1 个周期内好氧、缺(厌)氧 TN、TP、PHAs 变化量

Table 4 Transformations of substrates during one cycle in SBR A

测定指标	原污水 (进水稀释后)	厌氧 变化量	好氧 变化量	缺氧 变化量	好氧与缺氧 变化量之比
TP/mg·L ⁻¹	11.68(6.67)	58.33	58.79	6.21	9.47:1
TN/mg·L ⁻¹	28.16(16.09)	—	0.53	3.65	1:2.35
PHAs/mg·g ⁻¹	—	43.65	22.86	16.82	1.36:1

由表 4 可知:①TP 的去除通过好氧吸磷、缺氧反硝化吸磷共同完成,但好氧除磷量占总除磷量的 90%,反硝化吸磷量很少,换而言之,缺氧段反硝化作用较强而吸磷作用不明显.结合图 2 经分析可知原因是:好氧段 PAOs 吸磷速率高于氨氮硝化速率,尽管 1 h 的曝气仅将氨氮硝化了 40% 左右,但是 PAOs 在此段时间内已利用胞内 PHAs 快速吸取了大量的磷(除磷量的 90%),而为保证缺氧段有充足的电子受体又不宜缩短此段好氧时间,因此导致缺氧段可供吸收的磷大量减少,即表现为缺氧吸磷量较少.从而推测缺氧反硝化脱氮是由普通反硝化菌和 DPAOs 共同作用实现的;②TN 的去除通过好氧、缺氧完成,其中好氧过程氮的去除是由于氨氮被微生物吸收用于满足微生物生长活动需要;而缺氧过程则通过反硝化菌和 DPAOs 反硝化脱氮作用实现,去除 70% 的 TN;③PHAs 合成于厌氧阶段,同时伴随着磷的释放,利用 PHAs 吸磷时,尽管缺氧吸磷量为好氧吸磷量 11%,但缺氧吸磷所消耗的 PHAs 量却为好氧的 74%.这说明 DPAOs 在缺氧条件下利用 PHAs 吸磷的效率低于 PAOs;④尽管缺氧吸磷量很少,但是系统在缺氧条件下的确实现了以 PHAs 为内碳源反硝化脱氮除磷,即“一碳两用”.

由表 5 可知:反应器 B 好氧、缺氧的脱氮除磷情况基本与反应器 A 一致,即:①TP 的去除同样由好氧、缺氧共同完成,其中好氧除磷量占总除磷量的 88%,而缺氧除磷量仅占 12%,因此在该系统中 DPAOs 所发挥的除磷作用不是很明显;②TN 的去除

主要通过好氧阶段微生物生长活动的消耗及缺氧反硝化实现,其中缺氧脱氮占总氮去除的 79%.

表 5 反应器 B 1 个周期内好氧段、缺(厌)氧段 TN、TP 去除量

Table 5 Transformations of substrates during one cycle in SBR B

测定指标	原污水 (进水稀释后)	厌氧 变化量	好氧 变化量	缺氧 变化量	好氧与缺氧 变化量之比	
TP/mg·L ⁻¹	2.90(1.67)	—	7.52(释磷)	7.93	1.11	7.14:1
TN/mg·L ⁻¹	24.95(14.22)	—	0.99	0.67	6.38	1:9.52
PHAs/mg·g ⁻¹	—	—	13.65	7.12	5.5	1.29:1

值得注意的是:①反应器 B 中缺氧段除磷量占总除磷量的比例略高于反应器 A,说明以实际生活污水驯化的污泥系统可能具有更强的反硝化除磷能力;②尽管反应器 B 进水中碳源低于反应器 A 进水,但 2 个反应器的好氧、缺氧去除氮的比例基本一致,表明进水水质(或碳源)的不同虽然会影响内碳源 PHAs 的合成量以及厌氧释磷量,但是污泥的脱氮除磷能力并未受到明显影响.

通过以上分析可以发现采用厌氧、缺氧、好氧多级交替 SBR 工艺时,无论是人工配水还是低碳源的实际生活污水,都具有理想的脱氮除磷效果.但是 2 种情况下微生物的代谢存在一定的差别,尤其是厌氧代谢.因此需要根据试验数据对 2 个反应器中单位质量基质的代谢参数进行比较分析.

表 6 为根据图 2、3 中的数据计算得到的 2 个反应器中单位质量基质代谢参数.由于实际生活污水中碳源成份相当复杂,而实验室研究一般采用乙酸或碳源为单一碳源.为便于对 2 种不同进水的代谢过程进行比较,在进行基质代谢参数计算时采用统一 COD 来表示,而没有采用 C-mol 来计量.

表 6 2 个反应器中单位质量基质代谢参数

Table 6 Comparison of substrate metabolism parameters

between SBR A and SBR B

代谢条件	测定项目	反应器 A /mg·mg ⁻¹	反应器 B /mg·mg ⁻¹
厌氧	消耗单位 COD 合成 PHAs 量	0.66	0.23
	消耗单位 COD 释磷量	0.21	0.05
	消耗单位 COD 糖原分解量	0.56	0.07
	合成单位 PHAs 释磷量	0.42	0.30
好氧	利用单位 PHAs 吸磷量	0.86	0.70
缺氧	利用单位 PHAs 吸磷	0.42	0.35

从表 6 中可以看出:①反应器 A 中消耗单位 COD 合成 PHAs 量、释磷量、糖原分解量均高于反应器 B.说明 2 个反应器进水碳源的不同对于利用单位质量碳源的基质代谢具有很大影响.其原因可能是由于实际生活污水中 COD 成分较复杂,其中一些 COD 在有限的厌氧时间内不能完全被 PAOs 吸收并

转化为 PHAs; 此外, 实际生活污水成分较复杂, 可能只是发生污泥表面吸附, 而并没有通过主动运输进入细胞内部而导致磷的释放。因此, 若将实验室以乙酸(NaAc)为主要碳源所得的基质代谢参数应用于实际污水处理厂时, 应当结合实际污水水质进行参数调整; ②尽管 2 个系统利用单位质量 COD 合成 PHAs 量、释磷量有较大差别, 但是 2 个系统合成单位 PHAs 厌氧释磷量、利用单位 PHAs 好氧/缺氧吸磷量的差别确不大。此外发现, 2 个反应器缺氧吸磷时利用单位 PHAs 的吸磷量($r_{P/PHA}$)均低于好氧条件: 以人工配水和实际污水为进水的系统的缺氧 $r_{P/PHA}$ 值分别为其好氧时的 49% 和 50%。Chuang 等^[10]认为可用 $r_{P/PHA}$ 表示污泥的吸磷能力, 而微生物的吸磷能力又与其产能效率相关, 因而可认为 2 个系统中的微生物缺氧产能效率分别为好氧的 49%、50%。Smolders 等^[11]和 Kuba 等^[12]认为可用 δ (其物理意义是通过磷酸化作用氧化单位 NADH₂ 所产生的 ATP)表示聚磷菌的细胞产能效率, 并由此确定了好氧和缺氧条件下的 δ 值分别为 1.8 和 0.9, 即缺氧产能效率较好氧条件低 50%。因此, 本试验结果与文献中的研究结果基本一致, 表明由于进水碳源的不同, 虽然 2 个反应器的厌氧释磷量、PHAs 合成量不同差别较大, 但是污泥缺氧产能效率同好氧产能效率的比例基本相同, 即污泥不同的环境条件下(碳源不同)仍能够发挥相应的作用。同时说明尽管进水水质和可利用的碳源不同, 但污泥经过驯化之后, 并不会因为碳源的不同而大幅降低其脱氮除磷能力, 也表明了将该系统应用到实际污水处理厂中具有一定的可行性。

3 结论

(1) (AO)₃SBR 系统采用厌氧→好氧→缺氧→好氧→缺氧→好氧的运行模式, 将好氧时间由最初的 3 h 缩短至 100 min, 无论对于人工配水还是实际生活污水都具有理想的脱氮除磷效果。

(2) (AO)₃SBR 系统中, 以实际污水为进水的系统缺氧除磷量占总除磷量的比例略高于以人工配水为进水的系统, 说明以实际生活污水驯化的污泥系统可能具有更强的反硝化除磷能力。

(3) 分别以实际生活污水、人工配水为进水的系统利用单位质量 COD 合成 PHAs 量、释磷量有较大差别, 但是缺氧产能效率同好氧产能效率的比例基本相同, 分别为 49%、50%, 系统的脱氮除磷能力并未因为进水碳源的不同而受到影响。

参考文献:

- [1] Jeon C O, Park J M. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source [J]. Wat Res, 2000, **34**(7): 2160~2170.
- [2] 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.
- [3] Lee D E, Jeon C O, Park J M. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system [J]. Wat Res, 2001, **16**(3): 3968~3976.
- [4] Smolders G J F, van der Meij J, van Loosdrecht M C M, et al. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence [J]. Biotechnol Bioeng, 1994, **43**(6): 461~470.
- [5] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. Washington DC: American Public Health Association, 1995.
- [6] Comeau Y, Kenneth J H, William K O. Determination of poly- β -hydroxybutyrate and poly- β -hydroxyvalerate in activated sludge by gas-liquid chromatography [J]. Appl Env Micro, 1988, **54**(9): 2325~2327.
- [7] Brdjanovic D, van Loosdrecht M C M, Hooilmans C M, et al. Innovative methods for sludge characterization in biological phosphorus removal systems [J]. Wat Sci Tech, 1999, **39**(6): 37~43.
- [8] Serafim L S, Lemos P C, Levantesi C, et al. Methods for detection and visualization of intracellular polymers stored by poliphosphate-accumulating microorganisms [J]. J Micro Meth, 2002, **51**: 1~18.
- [9] Jenkins D, Richard M G, Daigger G T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming [M]. (2nd edition). Florida: Lewis Publishers, 1993.
- [10] Chuang S H, Ouyang C F, Yuang H C. Effects of SRT and DO on nutrient removal in a combined As-biofilm process [J]. Wat Sci Tech, 1997, **36** (12): 19~27.
- [11] Smolders G J F, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. A Metabolic model for the biological phosphorus removal process [J]. Wat Sci Tech, 1995, **31**(2): 79~93.
- [12] Kuba T, Murnleitner E, van Loosdrecht M C M, et al. A Metabolic model for biological phosphorus removal by denitrifying organisms [J]. Biotechnol Bioeng, 1996, **52**(6): 685~695.