

郭 硕, 高大文, 刘 琳, 等. 磷素缺乏对好氧污泥颗粒化系统的胁迫影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2202-2209.

GUO Shuo, GAO Da-wen, LIU Lin, et al. Effect of phosphorus deficiency stress on aerobic sludge granulation system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11): 2202-2209.

磷素缺乏对好氧污泥颗粒化系统的胁迫影响

郭 硕^{1,2}, 高大文^{1*}, 刘 琳², 刘超翔^{2*}, 黄凌波³

(1.东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2.中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021; 3.厦门史帝福环保科技有限公司, 福建 厦门 361000)

摘 要:为了考查磷素回收方法出水中的磷素残留量对后续生物脱氮系统的影响,选用序批式反应器(SBR),以畜禽养殖沼液为处理对象,探究水质磷素缺乏情况下对好氧颗粒污泥系统运行效果及稳定性的响应情况。结果表明,对于稳态的好氧颗粒污泥系统,在进水磷素缺乏和充足两种情况下 MLVSS/MLSS 比值分别为 $94\% \pm 4\%$ 和 $92\% \pm 2\%$,表明两个系统均具有较好的生物活性。但是磷缺乏会导致颗粒污泥的微生物聚集稳定性降低,在磷充足情况下 Zeta 电位为 $(-7.37 \pm 1.23) \text{ mV}$,在磷缺乏情况下 Zeta 电位为 $(-10.5 \pm 1.27) \text{ mV}$ 。此外,在进水磷素缺乏和充足两种情况下,系统的氨氮和化学需氧量(COD)的比降解速率分别为 (110.03 ± 0.48) 、 $(132.23 \pm 0.31) \text{ mg NH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 (117.64 ± 0.08) 、 $(150.43 \pm 0.13) \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$,即在磷充足的情况下颗粒化系统具有较好的有机污染物与氮素去除效果。由此可见,好氧颗粒污泥在处理畜禽养殖沼液时,化学除磷方法优化设定应考虑其出水磷素含量对后续生物法稳定性的作用影响,才可保证处理过程中集成工艺对有机质与氮素的处理效率及系统的稳定性。

关键词:序批式反应器;好氧颗粒污泥;畜禽养殖;沼液;磷素

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)11-2202-08 doi:10.11654/jaes.2016-0425

Effect of phosphorus deficiency stress on aerobic sludge granulation system

GUO Shuo^{1,2}, GAO Da-wen^{1*}, LIU Lin², LIU Chao-xiang^{2*}, HUANG Ling-bo³

(1.School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2.Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3.The Ltd of Xiamen Steve Ecotechnology, Xiamen 361000, China)

Abstract: In order to evaluate the effect of phosphorus residues from phosphorus recycle system outlet on further biological nitrogen removal system, this study focused on the influence of phosphorus deficiency on aerobic granular system (Sequencing Batch Reactor) operation efficiency and stability, by using livestock slurries as influent. During the stable system of the aerobic granular system, the results showed that the ratio of MLVSS/MLSS under the conditions of deficient phosphorus and sufficient phosphorus in influent are $94\% \pm 4\%$ and $92\% \pm 2\%$, it indicated that microorganisms in these two system had good biological activity. However, phosphorus deficiency may result in low stability of microorganism aggregation, The Zeta potential is $(-7.37 \pm 1.23) \text{ mV}$ with the phosphorus sufficient reactor and $(-10.5 \pm 1.27) \text{ mV}$ with the phosphorus deficient reactor. In addition, the specific removal rates of ammonia and COD in phosphorus deficient reactor and sufficient phosphorus reactor are $(110.03 \pm 0.48) \text{ mg NH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ and $(132.23 \pm 0.31) \text{ mg NH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$, $117.64 \pm 0.08 \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ and $150.43 \pm 0.13 \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$, respectively, it indicates that granular system had high removal rate of organic matter and nitrogen under phosphorus sufficient situation. Therefore, during the process of livestock slurries treatment utilizing aerobic granular sludge technology, optimization settings of chemical phosphorus removal should take the influence of outlet concentration of phosphorus on subsequent stability of biological treatment into consideration, making sure the removal efficiency of organic matter and nitrogen and stability of system by utilizing integration process.

Keywords: sequencing batch reactor; aerobic granular sludge; livestock; slurries; phosphorus

收稿日期:2016-03-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51308523);福建省自然科学基金项目(2014J01214);厦门科技计划项目(3502Z20162001,3502Z20161157)

作者简介:郭 硕(1988—),男,黑龙江五常人,硕士研究生,研究方向为污水处理与回用工程。E-mail:327289022@qq.com

* 通信作者:高大文 E-mail:dawengao@gmail.com;刘超翔 E-mail:cxliu@iue.ac.cn

近年来畜禽养殖业的稳定发展为提高城乡居民生活水平做出了巨大的贡献,但在大力发展畜禽养殖业的同时,其引发的水环境污染问题也接踵而来。目前,针对畜禽养殖废水水质特点,通常采用多种技术的集成工艺对其进行治理,其厌氧处理能高效降解废水中的有机污染物,但对废水中的高浓度氮素去除效果较差^[1]。以磷回收技术为代表的化学处理方法不仅可高效去除废水中磷素含量,还可实现有效的资源回收,磷素回收环节已逐渐成为集成工艺中的一项关键技术。集成工艺中厌氧技术与化学方法虽可有效去除废水中有机质和磷素营养盐,但其出水中仍含有较高的氮素残留,在此情况下好氧颗粒污泥工艺凭借其技术优势,已被证明可成功应用在养殖沼液脱氮环节。然而,值得注意的是集成工艺中化学方法虽可显著消减废水中磷素含量,但由于磷素为微生物生长的必要营养元素,其将对后续生物处理单元运行的稳定性具有重要影响。众多研究表明,絮状污泥系统在保证进水中有机质与氮素足量的状态下,磷素缺乏会诱发丝状菌过量产生,促使絮状活性污泥系统发生污泥膨胀^[2-4]。鉴于磷素浓度差异对好氧颗粒污泥系统处理高氮废水过程的作用影响鲜有研究,及养殖废水集成工艺中各种技术的组合方式还有待进一步优化改进,本论文将分析探讨磷缺乏情况下好氧颗粒污泥的物理性能转变及污染物处理效率响应,以期为后续好氧颗粒污泥稳定高效处理畜禽养殖废水提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验采用 SBR 反应器,高 50 cm,直径 14 cm,有效容积 7 L,体积交换率 80%。反应器为圆柱体,排泥口设置在其底部。采用鼓风曝气方式,以转子流量计调节曝气量并维持在 $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。运行阶段 pH 控制在 7.5 ± 0.1 。运行模式如下:每日运行 2 个周期,每周期运行 8 h,每周期中进水 1 min、曝气 477 min、沉淀 1 min 以及排水 1 min。

1.2 接种污泥

实验接种用污泥取自实验室前期培养好的好氧颗粒污泥系统,好氧颗粒污泥形态完整、结构致密、表面光滑、外观呈浅黄色,为近似圆形或椭圆形的小颗粒,粒径大多在 0.5~1.0 mm 之间。实验接种污泥浓度为 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;混合液悬浮固体物(Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS)为 $3326 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;污泥中有机质所占比例(MLVSS/MLSS)为 90.2%;5 min 污泥体积指数

(Sludge Volume Index, SVI_5)为 $34 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3 进水水质

相关研究表明^[5-6],畜禽沼液未经过处理的磷酸盐浓度为 $40 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,经过物化处理后磷素浓度为 $3 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,因此设定两个反应器进水磷素浓度分别为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (R1)和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (R2),即考察畜禽沼液经过物化环节处理后的磷素残留量对好氧颗粒污泥系统稳定运行的影响。由于实际畜禽废水进水基质波动较大、成分较复杂,并且进水磷素浓度也很难控制,实验为保证进水水质长期稳定,采用人工配水方法,R1 和 R2 两个系统除进水磷素浓度不同外,其他组分及其浓度完全相同。实验进水水质按照典型磷素化学回收技术处理畜禽废水后的出水浓度配置,模拟废水具体配置:化学需氧量(COD) $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) $550 \sim 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 CaCl_2 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 MgSO_4 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的微量元素溶液(微量元素溶液的配置为 AlCl_3 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 KCl $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 CuSO_4 30 mg 、 FeCl_3 15 mg 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50 mg)。

1.4 分析方法

化学需氧量(COD)、氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、亚硝酸盐($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、硝酸盐($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、磷酸盐($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$)、总氮(TN)、混合液悬浮固体物(MLSS)、混合液挥发性悬浮固体物(Mixed Liquor Volatile Suspended Solid, MLVSS)和 5 min 污泥容积指数(SVI_5)均按照国家环保局颁发的水和废水监测分析方法测定^[7]。污泥 Zeta 电位的测量采用 Zeta 电位仪(MALVERN, ZEN 3600),污泥粒径的测量采用纳米激光粒度仪(MALVERN, Master-sizer 2000)。

2 结果与讨论

2.1 磷素浓度差异对好氧颗粒污泥物化性能的影响

在系统运行稳定阶段,对两个系统的好氧颗粒污泥进行物理性质的比较分析。由表 1 可知,R1 和 R2 的 SVI_5 值分别为 $(24 \pm 1.19) \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(20 \pm 1.02) \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,相较于磷缺乏时,颗粒污泥在磷充足的环境中表现出较好的沉降性能。分析认为,磷素作为微生物生长的主要营养物质,一旦缺乏会导致微生物没有足够的磷素来合成细胞,而出现代谢异常,由于营养不平衡会出现污泥膨胀现象,从而导致好氧颗粒污泥的沉降性能较差^[8-9]。好氧颗粒污泥是有氧条件下微生物自身固定形成的聚集体,微生物表面一般带负电荷,可用 Zeta 电位表征这种带电特性。Zeta 电位值越小,表明污泥所带负电荷越少,污泥之间的排斥力越小。

表1 R1和R2中好氧颗粒污泥的物理性质
Table 1 The physical characteristics of aerobic granular sludge in two reactors

反应器	SVI ₅ / mL·g ⁻¹	Zeta 电位/ mV	(MLVSS/ MLSS)/%	总磷浓度/ mg·g ⁻¹ SS
R1	24±1.19	-10.5±1.27	94±4	8.59±1.59
R2	20±1.02	-7.37±1.23	92±2	61.29±1.26

本实验测得 R1 和 R2 的 Zeta 电位值分别为 (-10.5 ± 1.27) mV 和 (-7.37 ± 1.23) mV。研究表明,在进水磷素缺乏的情况下系统中 Zeta 电位值较高,即在此条件下污泥颗粒化稳定性较低。MLVSS/MLSS 的比值可以用来衡量污水处理系统的生物量,进而表征反应器中生物活性^[42]。本实验测得的 R1 和 R2 的 MLVSS/MLSS 的比值分别为 $94\% \pm 4\%$ 和 $92\% \pm 2\%$ 。研究表明,两个系统中好氧颗粒污泥均具有较高的生物活性,说明进水磷素浓度差异对颗粒污泥活性影响不显著。R1 总磷含量为 (8.59 ± 1.59) mg·g⁻¹ SS,其中无机磷含量为 (6.90 ± 0.92) mg·g⁻¹ SS;R2 反应器总磷含量为 (61.29 ± 1.26) mg·g⁻¹ SS,其中无机磷含量为 (58.05 ± 0.69) mg·g⁻¹ SS。

好氧颗粒污泥的物理特性、结构稳定性以及对污染物的去除能力等都与颗粒粒径大小紧密联系^[43]。R1 和 R2 中颗粒粒径分布如图 1 所示。稳定阶段,R1 和 R2 中粒径小于 0.2 mm 的好氧颗粒污泥分别为 1.89% 和 2.33%,粒径在 0.2~0.5 mm 之间的好氧颗粒污泥分别为 2.11% 和 2.76%,说明两个体系皆可保持良好的污泥颗粒化效果。这两个系统中粒径大于 1.2 mm 的颗粒污泥较少,主要是由于反应器内的水力剪切作用限制了小粒径颗粒污泥聚集形成更大粒径的颗粒污泥^[44]。R1 和 R2 的粒径主要集中在 0.8~1.2 mm。R1 和 R2 中粒径在 0.8~1.0 mm 范围内的好氧颗粒污泥分别占 20.88% 和 24.37%,在 1.0~1.2 mm 范围内的好氧颗粒污泥分别占 6.27% 和 14.89%,即 R1 和 R2 中粒径在 0.8~1.2 mm 范围内的好氧颗粒污泥分别占 27.15% 和 39.26%。这说明,磷素含量较高时好氧颗粒污泥系统中颗粒粒径较大,高磷浓度有利于提高污泥的颗粒化程度。原因有以下两点:在磷素较高的环境中可以形成更多结晶,而结晶理论为好氧颗粒污泥形成过程的重要原因^[45];在磷素缺乏的环境中由于 Zeta 电位作用而导致斥力加大,不利于污泥颗粒化的形成^[46]。

2.2 磷素浓度差异对污泥浓度的影响

图 2 所示为 R1 和 R2 两个反应器中污泥浓度的变化情况。运行初始阶段,两个反应器的 MLVSS 都维

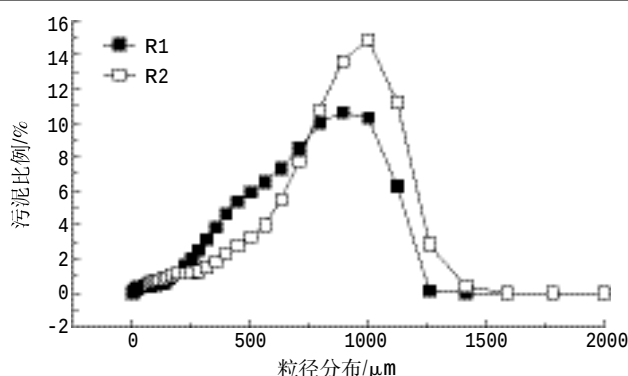


图1 R1和R2中好氧颗粒污泥的粒径分布

Figure 1 Size distribution of aerobic granular sludge in two reactors

持在 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,比较两个反应器可知:在反应器运行的第 1~7 d,R1 和 R2 的污泥浓度分别为 $(3248 \pm 140.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(3207 \pm 183.21) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在反应器运行的第 7~45 d,R1 和 R2 的污泥浓度分别为 $(3882.5 \pm 367.39) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(4185.7 \pm 645.45) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在反应器运行的第 45~70 d,R1 和 R2 的污泥浓度分别为 $(4653.92 \pm 237.61) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(5599.23 \pm 279.58) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在反应器运行稳定阶段的第 70~75 d,R1 和 R2 的污泥浓度分别为 $(5314.33 \pm 63.11) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(6272.67 \pm 72.17) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。最终 R1 和 R2 两个反应器都达到污泥浓度的最大值,分别为 5365 、 $6356 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

研究表明,在进水磷素浓度充足的条件下,好氧颗粒污泥长势较好且增长速率较快。分析原因认为污泥增长量是微生物细胞合成和自身氧化两种生物过程的综合体现,在进水磷素浓度较高的 R2 系统中,细胞合成能力较强,微生物活动精力旺盛,系统中营养物质含量较高,使得污泥增长速率较快^[47]。相反,由于 R1 系统中进水磷素缺乏,微生物的合成代谢活动受到显著的影响,但是进水磷素含量较低,导致了污泥的增长速率较慢。

2.3 磷素浓度差异对污染物去除的影响

2.3.1 磷素浓度差异对 COD 去除的影响

COD 的去除情况如图 3 所示,可以看出,COD 的去除率随着时间的变化而变化,进水 COD 的平均浓度为 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在整个运行过程中,R1 和 R2 的平均出水 COD 浓度分别为 $156.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $128.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,R1 和 R2 对 COD 的平均去除率分别为 75.6% 和 79.78%。由此可知,在进水磷素充足的情况下 COD 的去除效果要优于进水磷素缺乏。

由于在实验的过程中进水磷素的差异会导致系统中污泥的增长率不同,本实验中 COD、氨氮和磷酸

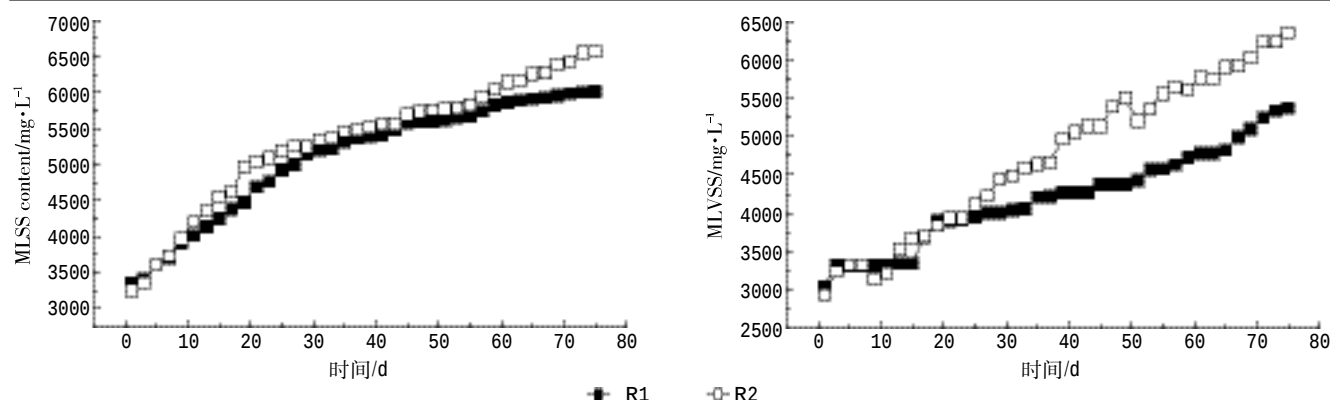


图 2 R1 和 R2 中好氧颗粒污泥浓度的变化

Figure 2 The MLSS and MLVSS of aerobic granular sludge in two reactors

盐的去除率并不能表征系统的净化能力。比降解速率即单位时间内单位质量的颗粒污泥去除污染物的能力,该量能更好地表达各个污染物的去除效果以及系统中微生物的活性。单一运行周期以 C 表示,每周期 8 h。

从图 3 可以看出,随着驯化时间的增加,R1 和 R2 的 COD 去除效率均逐渐增强,最后趋于稳定。第 1~7 d,两个反应器对 COD 的去除均处于较低水平,可能原因是颗粒污泥需要一段时间适应新的环境,该阶段可认为是颗粒污泥的适应阶段。随着实验的进行,好氧颗粒污泥逐渐适应新的环境,第 7~45 d,R1、R2 的 COD 比降解速率迅速增加。分析认为,在不断的定性驯化条件下,颗粒污泥中的微生物活性得到不断增强,生物量也在逐渐增加,颗粒污泥在逐渐成熟的同时表现出较高的 COD 比降解速率,该阶段可认为是颗粒污泥的成熟阶段。第 45~70 d,好氧颗粒污泥的 MLVSS/MLSS 比值、粒径以及 SVI_{15} 值都在逐渐增大,说明两个系统中生物量增加的同时粒径在逐渐增大,沉降性能也在相应的增强,并且 COD 的比降解速率均逐渐上升并趋于稳定。第 70~75 d 为系统运行的稳定阶段,R1 和 R2 的 COD 比降解速率分别为 $(117.64 \pm 0.08) \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 $(150.43 \pm 0.13) \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$,说明两个系统都已经培养出对 COD 具有较好处理效果的好氧颗粒污泥,可以高效去除 COD。

相比较磷缺乏的情况,磷充足更有利于 COD 的降解,即 R2 系统对 COD 的比降解速率更高。分析认为磷素是微生物生长和代谢所必需的营养物质,因此在磷素充足的情况下,微生物活性较好,单位质量去除 COD 的效果较好,此结果与 Glass 等^[18]的研究一致。杨雄等^[19]的研究也表明,在磷充足时 COD 的去除

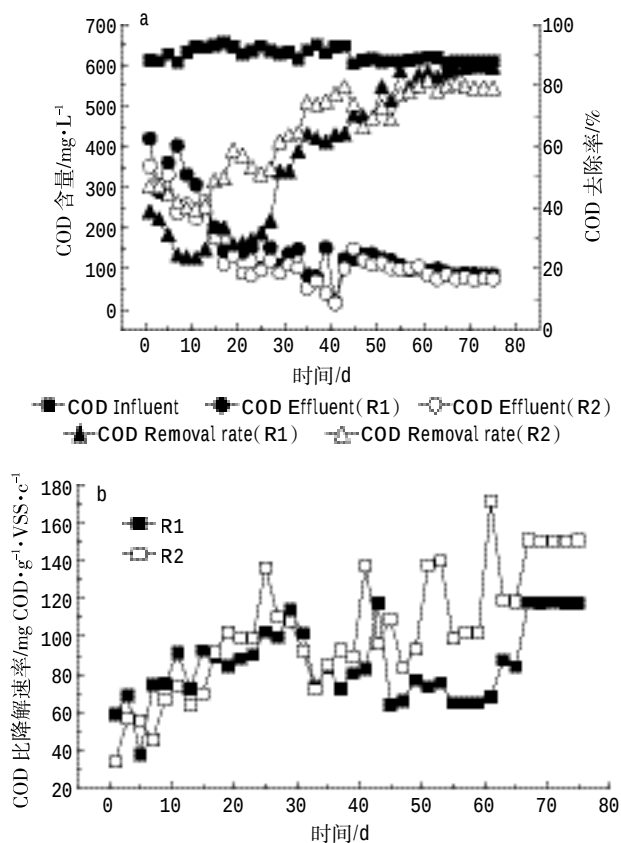


图 3 R1 和 R2 中 COD 的去除情况

Figure 3 The removal of COD in two reactors

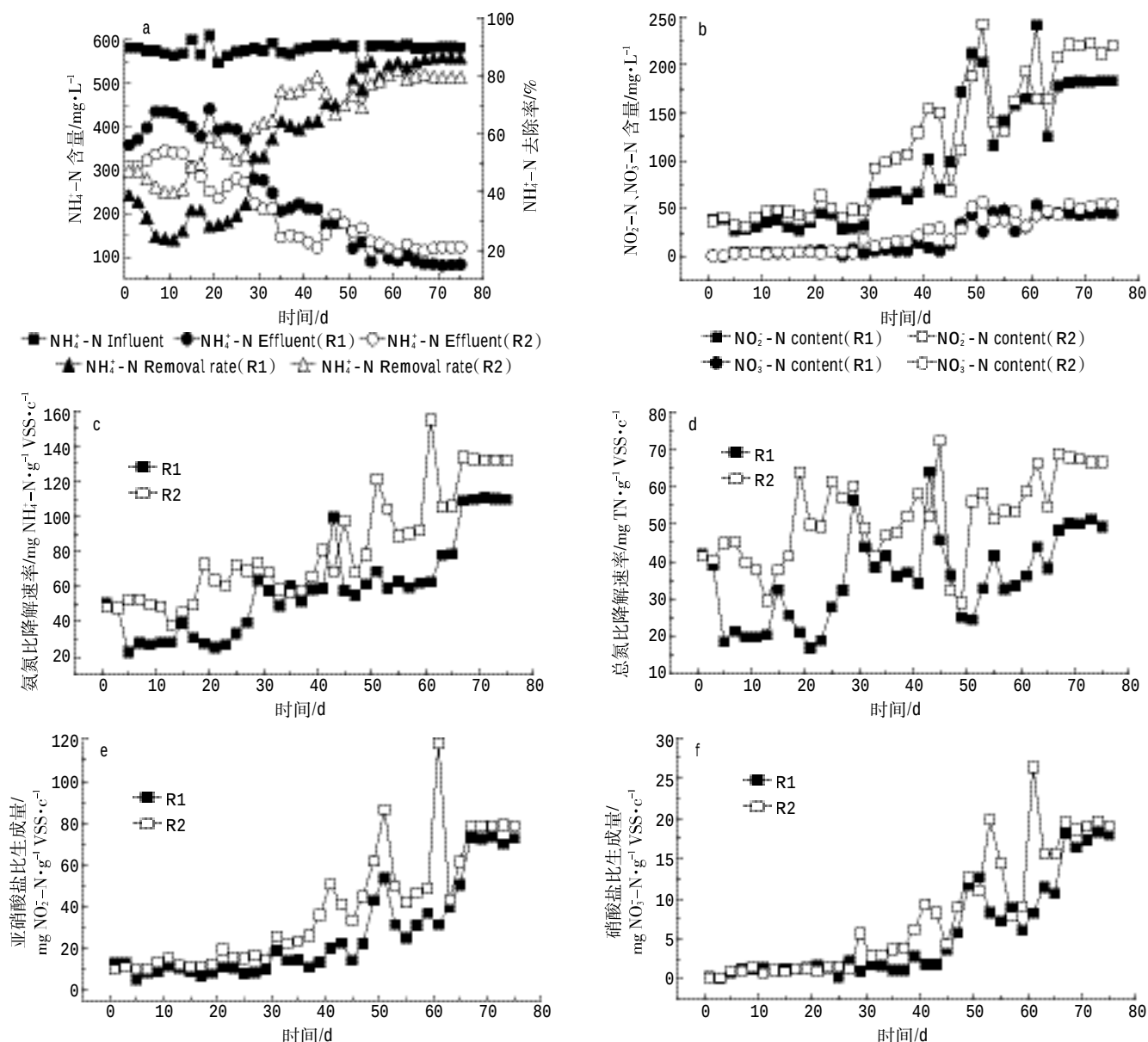
效果较好,去除率可达 86% 以上,而在磷素缺乏时去除效果较差。

2.3.2 磷素浓度差异对硝化性能的影响

两个系统的氨氮和总氮去除效果如图 4a 所示。由图可知,平均进水氨氮浓度为 $580 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在整个运行过程中,R1 的平均出水氨氮浓度为 $244.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 57.6%;R2 的平均出水氨氮浓度为

203.99 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均去除率为 64.62%。在进水磷素浓度较高的情况下, 系统对氨氮的去除效果较好。稳定阶段, R1 的平均出水总氮浓度为 367.93 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均去除率为 36.25%; R2 的平均出水总氮浓度为 336.82 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均去除率为 41.68%。由此可见, 在进水磷素浓度较高的情况下系统对总氮的去除效果较好。两个系统的氨氮和总氮的比降解速率如图 4c 和图 4d 所示。第 1~10 d, 系统的氨氮和总氮的比降解速率、亚硝酸盐和硝酸盐的积累量都很低。随着运行时间的增

加, 颗粒污泥逐渐适应环境, 两个系统均在第 70 d 后达到稳定状态, 系统运行稳定阶段(70~75 d), R1、R2 的氨氮和总氮的比降解速率分别为 (110.03 ± 0.48) 、 $(132.23 \pm 0.31) \text{ mg NH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 (50.22 ± 0.84) 、 $(66.99 \pm 0.62) \text{ mg TN} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$, 亚硝酸盐和硝酸盐的比生成量分别为 (72.24 ± 1.52) 、 $(78.76 \pm 0.26) \text{ mg NO}_2^- - \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 (17.48 ± 0.83) 、 $(19.10 \pm 0.44) \text{ mg NO}_3^- - \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$, 即 R2 中氨氮和总氮的比降解速率要高于 R1, 说明磷浓度会影响好氧颗粒污泥系



a:氨氮去除率; b:亚硝态氮和硝态氮生成量; c:氨氮比降解速率; d:总氮比降解速率; e:亚硝态氮比生成速率; f:硝态氮比生成速率
a:the removal rate of ammonia nitrogen; b:the accumulation of nitrite and nitrate; c:specific removal rates of ammonia nitrogen;
d:specific removal rates of total nitrogen; e:specific removal rates of nitrite; f:specific removal rates of nitrate

图 4 R1 和 R2 中各项氮素指标的特性表征

Figure 4 The removal characteristic of all the nitrogen indices in two reactors

统的生物脱氮活性。相反,磷素不足将影响微生物对氮的利用,微生物合成代谢活动受到显著的影响,导致总氮的利用率下降,合成代谢活动减弱^[20]。

两个系统的亚硝酸盐和硝酸盐的积累量如图 4b 所示,第 1~7 d,R1 和 R2 中亚硝酸盐的积累量分别为 $(33.09 \pm 6.23) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(35.41 \pm 4.93) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸盐的积累量分别为 $(2.49 \pm 2.25) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(2.01 \pm 1.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;第 7~45 d,R1 和 R2 中亚硝酸盐的积累量分别为 $(48.57 \pm 20.75) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(73.95 \pm 39.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸盐的积累量分别为 $(6.31 \pm 3.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(10.51 \pm 8.72) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;第 45~70 d,R1 和 R2 中亚硝酸盐的积累量分别为 $(167.11 \pm 39.84) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(170.42 \pm 49.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸盐的积累量分别为 $(38.41 \pm 11.64) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(41.96 \pm 11.32) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;反应器运行稳定阶段为第 70~75 d,R1 和 R2 中亚硝酸盐的积累量分别为 $(182.74 \pm 0.71) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(218.18 \pm 5.57) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸盐的积累量分别为 $(44.66 \pm 0.83) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(53.98 \pm 1.48) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由此可见,R1 和 R2 中亚硝酸盐和硝酸盐的积累量都呈现上升的趋势,即将氨氮氧化控制在亚硝化阶段,不进行亚硝酸盐至硝酸盐的转化,并且两个系统中均出现亚硝酸盐的积累量要明显高于硝酸盐的现象。这种现象说明两个系统都出现短程硝化。本研究处理的畜禽养殖废水平均进水氨氮浓度为 $550 \pm 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,属于高氨氮废水。相关研究表明,高氨氮废水短程硝化系统活性污泥中氨氧化菌(AOB)/亚硝酸盐氧化菌(NO_B)的比例较高,即高氨氮系统的短程硝化效率较高^[24]。同时,通过对比图 4e 和图 4f 可知,在进水磷素浓度较高的环境中的亚硝酸盐积累量要高于进水磷素缺乏的环境,即 R2 中亚硝酸盐的积累量要高于 R1,其原因可能是游离氨(FA)与磷素的共同作用。

游离氨浓度可按下式求得^[22]:

$$C_{\text{FA}} = 17/14 \times [\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}} / K_b / (K_w + 10^{\text{pH}})$$

式中: C_{FA} 为游离氨质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_b 为氨的解离常数, $K_b = 10^{-9.24}$ (20 °C); K_w 为水的解离常数, $K_w = 0.69 \times 10^{-14}$ (20 °C); $K_w/K_b = e^{6344/(273+T)}$ 。

由之前的分析可知,进水氨氮浓度为 550~600 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,R1 和 R2 系统的平均出水氨氮的浓度分别为 244.26、203.99 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经计算,进水的游离氨为 11.95~13.03 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,R1 和 R2 系统的出水游离氨的浓度分别为 5.16~5.42 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 3.12~3.33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。一般认为,游离氨对亚硝化细菌和硝化细菌的抑制质量浓度分别为 10~150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.1~1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,游离氨质量

浓度大于 0.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 即可达到对硝化细菌的抑制而实现亚硝酸盐的积累^[23]。

2.4 磷素浓度差异对磷酸盐处理效果的影响

两个系统磷酸盐的进出水情况如图 5 所示。R1 的平均进水磷素浓度为 5.57 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明系统为缺磷状态,R2 的平均进水磷素浓度为 53.41 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明系统为磷素充足状态。在 R1 系统中,平均出水磷酸盐浓度为 2.23 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 23.34%;在 R2 系统中,平均出水磷酸盐浓度为 28.76 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 53.86%。由此可见,在进水磷素充足的系统中磷酸盐的去除效果较好。R1、R2 的磷酸盐比降解速率见图 4。运行稳定阶段,R1 和 R2 的磷酸盐比降解速率分别为 $(1.41 \pm 0.17) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 $(2.67 \pm 0.82) \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VSS} \cdot \text{c}^{-1}$,同样说明在磷充足情况下对磷酸盐的去除效果要优于磷缺乏时。分析认为好氧颗粒污泥对磷素的去除主要包括两种途径:磷素作为微生物必需营养元素被利用;磷素可通过吸附作用去除。在磷素缺乏时,微生物降解占主导地位,系统中大部分磷素因微生物自身合成所需被利用;在磷素充足时,系统中微生物在利用磷素的同时还可以通过吸附作用去除磷素,即 R2 系统对磷酸盐具有较好的去

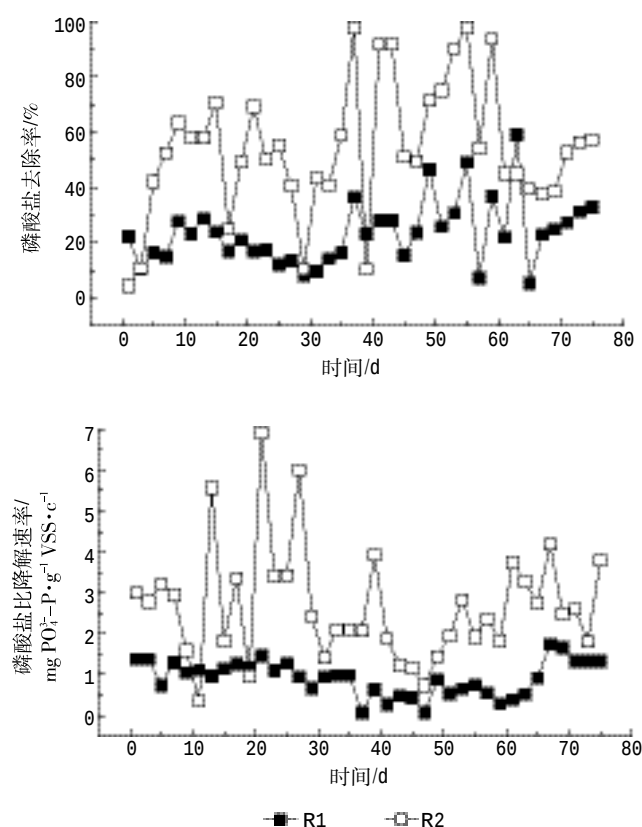


图 5 R1 和 R2 中磷酸盐的比降解速率
Figure 5 The removal of phosphate in two reactors

除效果。但是,在 R2 系统中出现阶段性的比降解速率下降的现象,且磷酸盐的变化幅度较大,可能是因为颗粒污泥本身对磷酸盐吸附能力有限,在经过一段时间后达到饱和,系统会自动发生解吸作用^[24],磷缺乏的 R1 则不会发生这种现象。

3 结论

进水磷素的缺乏不会造成好氧颗粒污泥系统发生解体现象,并且对颗粒污泥活性影响不显著,颗粒污泥可以保持较好的活性,系统可以保持长期稳定的运行。但是,磷缺乏会导致系统中大粒径颗粒污泥所占的比例减小,颗粒污泥的沉降性能变差,微生物聚集稳定性降低。这说明磷素缺乏会对好氧污泥颗粒化系统的稳定性产生影响。相比较进水缺乏,在进水磷素充足的环境中好氧污泥颗粒化系统稳定性较强,并且在此条件下有利于污泥的生长,污泥的增长速率较快。同时,进水磷素充足会使颗粒污泥系统物化性质增强,并且有助于提高氨氮和有机质的去除效果。

从总体考虑,我们认为在处理养殖废水过程中,为保证好氧颗粒污泥系统的稳定运行,进水中磷素含量应充足,化学除磷方法优化设定应考虑其出水磷素含量对后续生物法稳定性的作用影响,这样才可保证在处理过程中集成工艺对有机质与氮素的处理效率及系统的稳定性。

参考文献:

- [1] 王翠霞, 贾仁安. 猪场废水厌氧消化液的污染治理工程研究[J]. 江西农业大学学报, 2007, 29(3): 437-442.
WANG Cui-xia, JIA Ren-an. A study on the project for controlling pollution caused by anaerobic digester effluent of piggery wastewater[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2007, 29(3): 437-442.
- [2] 丁峰, 彭永臻, 徐学清, 等. 石油化工废水缺少氮、磷营养物质对污泥膨胀的影响[J]. 工业水处理, 2000, 20(12): 11-14.
DING feng, PENG Yong-zhen, XU Xue-qing, et al. Influences of petrochemical wastewater on sludge bulking due to N & P nutrient shortage[J]. Industrial Water Treatment, 2000, 20(12): 11-14.
- [3] Blackbeard J R, Ekama G A, Marais G V R. A survey of filamentous bulking and foaming in activated-sludge plants in South Africa[J]. Water Pollution Control, 1986, 85(1): 90-100.
- [4] Jobbgy A, Literthy B, Tardy G. Implementation of glycogen accumulating bacteria in treating nutrient-deficient wastewater[J]. Water Science & Technology, 2002, 46(1/2): 185-190.
- [5] 青鹏, 李清, 祝其丽, 等. 畜禽养殖废水厌氧消化和沼液好氧后处理关联特性研究[J]. 中国沼气, 2010, 28(4): 15-18.
QING Peng, LI Qing, ZHU Qi-li, et al. Correlation characteristics between anaerobic digestion and aerobic post-treatment for treating wastewater on livestock farm[J]. China Biogas, 2010, 28(4): 15-18.
- [6] 同园园, 李子富, 程世昆, 等. 养殖场厌氧发酵沼液处理研究进展[J]. 中国沼气, 2013, 31(5): 48-52.
YAN Yuan-yuan, LI Zi-fu, CHENG Shi-kun, et al. A review of anaerobic digested effluent treatment on livestock farm[J]. China Biogas, 2013, 31(5): 48-52.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring analysis method[M]. Fourth Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [8] 张著, 高大文, 袁向娟, 等. 营养物质缺乏引起的好氧颗粒污泥膨胀及其恢复[J]. 环境科学学报, 2012, 33(9): 3197-3201.
ZHANG Zhu, GAO Da-wen, YUAN Xiang-juan, et al. Aerobic granular sludge bulking due to the lack of nutrient and its recovery[J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3197-3201.
- [9] 王建芳, 赵庆良, 林佑侃, 等. 低溶解氧和磷缺乏引起的非丝状菌污泥膨胀及控制[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 545-550.
WANG Jian-fang, ZHAO Qing-liang, LIN Ji-kan, et al. Non-filamentous sludge bulking caused by low concentration of dissolved oxygen and phosphorus deficiency and its control[J]. Environmental Science, 2007, 28(3): 545-550.
- [10] 曾薇, 杨莹莹, 李磊, 等. SBR 短程脱氮系统中亚硝酸盐积累对生物除磷的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(2): 236-244.
ZENG Wei, YANG Ying-ying, LI Lei, et al. Effect of nitrite from short-cut nitrification on biological phosphorus removal in an SBR process treating domestic wastewater[J]. Acta Scientiae Circum Stantiae, 2011, 31(2): 236-244.
- [11] 杨新萍, 韩娇, 周立祥. Ca^{2+} 在好氧颗粒污泥形成中的作用[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1269-1273.
YANG Xin-ping, HAN Jiao, ZHOU Li-xiang. Role of Ca^{2+} in the formation of glucose-fed aerobic granular sludge in sequencing batch reactor[J]. Environmental Science, 2010, 31(5): 1269-1273.
- [12] 高大文, 刘琳. 不同饥饿时间下稳态好氧颗粒污泥系统的特性和动力学分析[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(1): 97-104.
GAO Da-wen, LIU Lin. The characteristic and kinetic behaviors of steady-state aerobic granules under different aerobic starvation[J]. Scientia Sinica Chimica, 2011, 41(1): 97-104.
- [13] Moy B Y P, Tay J H, Toh S K, et al. High organic loading influences the physical characteristics of aerobic sludge granules[J]. Letters in Applied Microbiology, 2002, 34(6): 407-412.
- [14] 刘冠男, 董黎明. 水体中 Ca^{2+} 对湖泊沉积物磷吸附特征的影响[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(2): 36-41.
LIU Guan-nan, DONG Li-ming. Sorption isotherms of calcium to sediments of lake in different phosphorus concentrations[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(2): 36-41.
- [15] 王凯军, 熊娅, 阎中. 结晶工艺在废水处理领域的应用与发展[J]. 环境工程学报, 2010, 4(1): 1-7.
WANG Kai-jun, XIONG Ya, YAN Zhong. Application and development of crystallization in wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(1): 1-7.

- [16] 王浩宇, 苏本生, 黄 丹, 等. 好氧污泥颗粒化过程中 Zeta 电位与 EPS 的变化特性[J]. 环境科学, 2012, 33(5):1614-1620.
WANG Hao-yu, SU Ben-sheng, HUANG Dan, et al. Profiles of Zeta potential and EPS in granulation process of aerobic sludge[J]. Environmental Science, 2012, 33(5):1614-1620.
- [17] 吴永明, 万金保, 熊继海, 等. 游离氨在高含氮废水生物法处理中的作用及其研究进展[J]. 农业水处理, 2010, 30(9):1-4.
WU Yong-ming, WAN Jin-bao, XIONG Ji-hai, et al. Research progress and effect of free ammonia on the biological treatment of ammonium-containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(9):1-4.
- [18] Glass C, Silverstein J, Oh J. Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite[J]. Water Environment Research, 1997, 69(6):1086-1093.
- [19] 杨 雄, 彭永臻, 郭建华, 等. 氮/磷缺乏对污泥沉降性能及丝状菌生长的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(3):1040-1048.
YANG Xiong, PENG Yong-zhen, GUO Jian-hua, et al. Influence of nitrogen/phosphate deficiency on sludge settleability and filamentous growth[J]. CIESC Journal, 2014, 65(30):1040-1048.
- [20] 高春娣, 彭永臻, 王淑莹. 磷缺乏引起的非丝状菌活性污泥膨胀[J]. 中国环境科学, 2002, 22(1):40-43.
GAO Chun-di, PENG Yong-zhen, WANG Shu-ying. Non-filamentous activated sludge bulking caused by the deficiency of phosphorus[J]. China Environmental Science, 2002, 22(1):40-43.
- [21] 赵志瑞, 马 斌, 张树军, 等. 高氨氮废水与城市生活污水短程硝化细菌菌群比较[J]. 环境科学, 2013, 34(4):1448-1456.
ZHAO Zhi-rui, MA Bin, ZHANG Shu-jun, et al. Comparing microbial community of high ammonia wastewater and municipal sewage in a Partial Nitrification System[J]. Environmental Science, 2013, 34(4):1448-1456.
- [22] 唐光临, 孙国新, 徐楚韶. 亚硝化反硝化生物脱氮[J]. 工业水处理, 2001, 21(11):11-13.
TANG Guang-lin, SUN Guo-xin, XU Chu-shao. Biological denitrification via nitrite[J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(11):11-13.
- [23] 张 亮, 张树军, 彭永臻. 污水处理中游离氨对硝化作用抑制影响研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, 44(2):75-79.
ZHANG Liang, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen. Review of study on the effects of free ammonia inhibitions[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2012, 44(2):75-79.
- [24] Janssen P M J, Meinema K, van der Roest H F. 生物除磷设计与运行手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2015.
Janssen P M J, Meinema K, van der Roest H F. Biological phosphorus removal design and manual[M]. Beijing:China Architecture & Building Press, 2015.