

生物/化学组合工艺处理高盐榨菜废水的除磷效能

王夏敏, 周 健, 龙腾锐, 刘 俊

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 针对高盐度废水生物除磷的难点问题, 采用生物/化学组合工艺处理高盐度、高磷、高氮的榨菜腌制废水, 考察了运行工况、挂膜密度、排泥周期、药剂种类和投加量等对除磷效能的影响。试验结果表明: 采用厌氧/生物除磷/生物脱氮/化学除磷组合工艺除磷高效、可行, 当一级 SBBR 生物除磷单元的挂膜密度为 60%、排泥周期为 2 d、运行工况为进水 (0.2 h) —厌氧 (3 h) —好氧 (6 h) —沉淀及排水 (0.2 h), 化学除磷单元按物质的量之比为 9 : 1 投加硫酸铝时, 在进水 COD 及 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 分别为 10 000 mg/L 和 38.5 mg/L 的条件下, 出水 COD 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 分别为 90 和 0.1 mg/L, 去除率均达到了 99% 以上。生物除磷、生物脱氮、化学除磷单元的除磷分担率分别为 56.6%、20.8% 和 22%。

关键词: 榨菜腌制废水; 高盐度; 生物除磷; 化学除磷

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2008)07-0029-05

Efficiency of Phosphorus Removal from High-salinity Mustard Tuber Wastewater by Combined Biological/Chemical Process

WANG Xia-min, ZHOU Jian, LONG Teng-rui, LIU Jun

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Aimed at the difficulty in biological phosphorus removal from high-salinity wastewater, the combined chemical/biological process was used to treat mustard tuber wastewater with high salinity, high phosphorus and high nitrogen. The influence of operating mode, biofilm density, sludge discharge cycle, chemicals and dosage on phosphorus removal efficiency was investigated. The experimental results show that the combined process of anaerobic technology/biological phosphorus removal/biological denitrification/chemical phosphorus removal is highly efficient and feasible. When the biofilm density is 60%, the sludge discharge cycle is 2 d and the operating mode is influent 0.2 h - anaerobic 3 h - aerobic 6 h - depositing and effluent 0.2 h in the biological phosphorus removal unit of primary SBBR, and aluminum sulphate is added in a controlled ratio of 9 : 1 in chemical phosphorus removal unit, the COD and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ concentrations are reduced from 10 000 mg/L and 38.5 mg/L to 90 mg/L and 0.1 mg/L with the removal rates of more than 99%. The phosphorus removal efficiency of biological phosphorus removal unit, biological denitrification unit and chemical phosphorus removal unit is 56.6%, 20.8% and 22% respectively.

基金项目: 重庆市科委攻关项目 (7986)

Key words: mustard tuber wastewater; high-salinity; biological phosphorus removal; chemical phosphorus removal

榨菜腌制废水的盐度约为 7% (以 NaCl 计), COD、NH₄⁺ - N、PO₄³⁻ - P 的平均浓度分别为 10 000、350、40 mg/L, 为高盐度、高有机物、高氮、高磷废水。目前国内外对该类废水除磷技术的研究报道较少。E. Kargi 等发现, 高盐度对生物除磷过程的影响较大, 当盐度由零提高到 6% 时, 普通活性污泥系统的除磷率由 84% 降低到 22%^[1]; 在盐度为 5% 时, 接种了耐盐菌的系统对磷的去除率为 31%^[2]。T. Panswad 等发现, 当盐度由零提高到 3% 时, 生物除磷率由 48% 降至 10%^[3]。因此, 高盐度废水的生物除磷成为难点^[4]。

针对榨菜腌制废水的水质特征, 笔者采用生物 / 化学组合工艺对其进行处理, 考察了运行工况、挂膜密度、排泥周期、混凝剂种类和投加量等对系统除磷效果的影响, 以期寻求经济高效的除磷方法, 为榨菜腌制废水的处理提供科学依据。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

试验采用 SBBR 反应器进行生物除磷, 其有效容积为 3.5 L, 内设半软性填料, 由充氧泵经砂头曝气充氧, 运行程序由定时器控制。SBBR 装置见图 1。

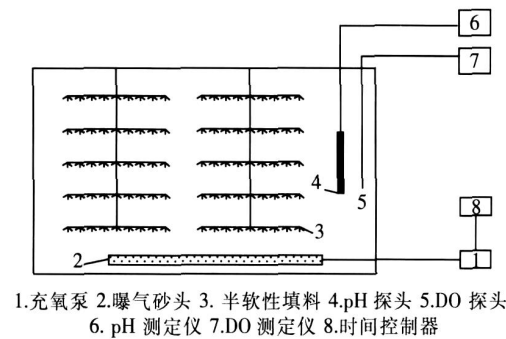


图 1 SBBR 装置

Fig 1 Schematic diagram of SBBR

1.2 试验方法

采用 ASBBR / 一级 SBBR / 二级 SBBR / 化学除磷组合工艺处理高盐度榨菜腌制废水, ASBBR、一级 SBBR 和二级 SBBR 分别用于去除有机物、除磷和脱氮。

试验用水取自重庆涪陵华安榨菜厂的腌制废

水, 其水质见表 1。

表 1 原水水质

Tab 1 Quality of raw wastewater

项目	盐度 / %	COD / (mg · L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ - N / (mg · L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ - P / (mg · L ⁻¹)	pH
数值	7~7.5	10 000 ± 250	345 ± 5	38.5 ± 3	5.6 ± 0.5

ASBBR 和二级 SBBR 的出水水质见表 2。

表 2 ASBBR 和二级 SBBR 出水水质

Tab 2 Effluent quality of ASBBR and secondary SBBR

项目	盐度 / %	COD / (mg · L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ - P / (mg · L ⁻¹)	pH
ASBBR	7~7.5	1 600~1 800	38 ± 2	6.5 ± 0.5
二级 SBBR	7~7.5	200~250	7~9	7.5 ± 0.5

1.2.1 生物除磷的影响因素研究

① 运行工况

控制 DO 为 5 mg/L, 运行温度为 (25 ± 2) °C, pH 值为 7.0, 分别考察 4 种运行工况对一级 SBBR 反应器除磷效能的影响。其中工况 1 为: 进水 (0.2 h) — 厌氧 (3 h) — 好氧 (6 h) — 沉淀及排水 (0.2 h); 工况 2 为: 进水 (0.2 h) — 厌氧 (1 h) — 好氧 (2 h) — 厌氧 (1 h) — 好氧 (2 h) — 沉淀及排水 (0.2 h); 工况 3 为: 进水 (0.2 h) — 厌氧 (3 h) — 好氧 (4 h) — 沉淀及排水 (0.2 h); 工况 4 为: 进水 (0.2 h) — 厌氧 (2 h) — 好氧 (2 h) — 沉淀及出水 (0.2 h)。各工况下的运行参数见表 3。

表 3 一级 SBBR 的运行工况

Tab 3 Operation modes of primary SBBR

工况	运行周期 / h	COD 负荷 / (kg · m ⁻³ · d ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ - P 负荷 / (kg · m ⁻³ · d ⁻¹)
1	9.4	0.82	0.018
2	9.4	0.82	0.018
3	7.4	1.02	0.022
4	4.4	2.04	0.046

② 挂膜密度

采用 2 组 SBBR 反应器进行平行试验, 运行工况为: 进水 (0.2 h) — 厌氧 (3 h) — 好氧 (6 h) — 沉淀及排水 (0.2 h), 控制 DO 为 5 mg/L, 有机负荷为 0.82 kgCOD / (m³ · d), 排泥周期为 1 d, 运行温度为

(25 ±2) °C, pH 值为 7. 0,考察挂膜密度分别为 30%和 60%时的除磷效能。

③ 排泥周期

采用 1组 SBBR 反应器进行阶段性试验,运行工况为:进水 (0. 2 h) —厌氧 (3 h) —好氧 (6 h) —沉淀及排水 (0. 2 h),控制 DO 为 5 mg/L,挂膜密度为 60%,有机负荷为 0. 82 kgCOD / (m³ · d),运行温度为 (25 ±2) °C, pH 值为 7. 0,考察排泥周期分别为 1、2、3 d 时对磷的去除效能。

1. 2. 2 化学除磷效能研究

在生物除磷的基础上,采用 5 个反应器进行化学除磷平行试验:硫酸亚铁、硫酸铝、氯化钙、聚合氯化铝和氯化铁与磷的投加比 (物质的量之比) 分别为 (1 :1)、(2 :1)、(3 :1)、(4 :1)、(5 :1)、(6 :1);投药后先快速 (200 r/min) 搅拌 1 min,再慢速 (40 r/min) 搅拌 20 min,静沉后取上清液测定 COD 和 PO₄³⁻ - P。

1. 2. 3 组合工艺的除磷效能研究

考察生物/化学组合工艺的除磷效能,各反应器的运行参数见表 4。

表 4 各反应器的运行参数

Tab 4 Operation parameters of different reactors

反应器	运行参数
ASBBR	挂膜密度为 50%,有机负荷为 3. 0 kgCOD / (m ³ · d), HRT 为 2 d
一级 SBBR	挂膜密度为 60%,有机负荷为 0. 82 kgCOD / (m ³ · d),运行工况为进水 (0. 2 h) —厌氧 (3 h) —好氧 (6 h) —沉淀及排水 (0. 2 h),排泥周期为 2 d
二级 SBBR	挂膜密度为 45%,有机负荷为 0. 60 kgCOD / (m ³ · d),运行工况为进水 (0. 2 h) —好氧 (8 h) —缺氧 (3 h) —好氧 (1 h) —沉淀及排水 (0. 2 h)
化学除磷	采用硫酸铝作除磷剂,投加比分别为 9 :1 和 1 :1

2 结果及分析

2. 1 生物除磷效能

2. 1. 1 运行工况对除磷效果的影响

工况 1~4 下一级 SBBR 对 COD、PO₄³⁻ - P 的去除效果分别如图 2、3 所示。

由图 2、3 可知,随着反应时间的增加, SBBR 反应器出水 COD 和 PO₄³⁻ - P 浓度逐渐降低。当反应

器在工况 4、3、1 下运行时,出水 COD 分别为 1 112、797. 5 和 607. 6 mg/L,去除率分别为 36%、51% 和 64. 8%;出水 PO₄³⁻ - P 浓度分别为 34. 4、28. 9 和 23. 5 mg/L,去除率分别为 10%、25% 和 38. 6%。分析认为,高盐度环境降低了聚磷菌体内酶的活性,使反应速率减缓;另一方面,反应时间的减少使反应器的负荷增大,导致出水 COD 和 PO₄³⁻ - P 浓度升高,去除率下降。

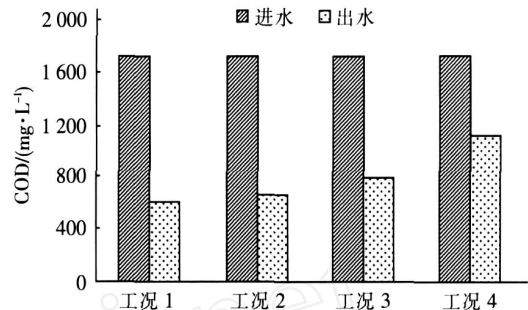


图 2 运行工况对出水 COD 的影响

Fig 2 Effect of operation modes on effluent COD

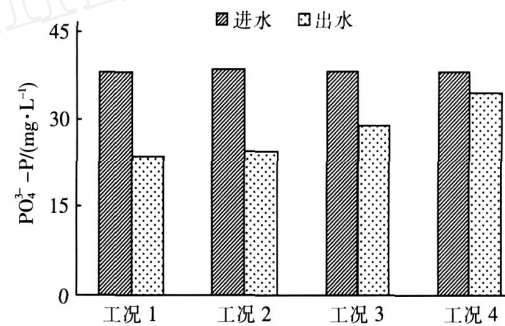


图 3 运行工况对出水 PO₄³⁻ - P 的影响

Fig 3 Effect of operation modes on effluent PO₄³⁻ - P

当反应时间相同时,提高厌氧/好氧交替频率也会使反应器的除磷效能下降,当运行工况由一次 A/O 交替 (工况 1) 变为多次 A/O 交替 (工况 2) 时,出水 COD 和 PO₄³⁻ - P 浓度分别为 662. 3 mg/L 和 24. 7 mg/L,去除率分别为 61. 0% 和 35. 0%,分别下降了 3. 8% 和 3. 6%。分析原因是:交替频率升高使厌氧时间缩短,不能保证氧化还原电位降至厌氧除磷的最佳水平,由于系统释磷不充分,导致吸磷效能下降。因此,应为聚磷菌提供充足的厌氧释磷和好氧吸磷时间,以提高除磷效能。试验结果表明:一级 SBBR 除磷反应器的最佳运行工况为厌氧 (3 h) —好氧 (6 h)。

2. 1. 2 挂膜密度对除磷效果的影响

不同挂膜密度下的除磷效果见图 4。

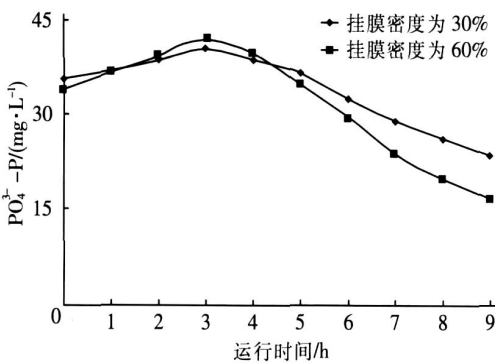


图 4 挂膜密度对去除 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的影响

Fig 4 Effect of biofilm density on $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ removal

由图 4 可知,出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度随挂膜密度的提高而降低。当挂膜密度为 30% 时,厌氧平均释磷速率为 $1.67 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,好氧平均吸磷速率为 $2.63 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为 $23.5 \text{ mg}/\text{L}$,对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率为 38.6%;当提高挂膜密度到 60% 后,厌氧平均释磷速率为 $2.82 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,好氧平均吸磷速率为 $4.22 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为 $16.6 \text{ mg}/\text{L}$,对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率为 56.7%。分析认为,聚磷菌对盐度非常敏感,在高盐度条件下其活性受到抑制,导致生化反应速率减缓,除磷效能降低;而提高挂膜密度则增加了聚磷微生物的数量,且有利于在厌氧反应时段构建厌氧环境,促进厌氧释磷,提高除磷效能。因此,一级 SBBR 反应器在挂膜密度为 60% 时除磷效果更好。

2.1.3 排泥周期对除磷效果的影响

不同排泥周期时的除磷效果见表 5。

表 5 排泥周期对 SBBR 反应器除磷效能的影响

Tab 5 Comparison of influent and effluent phosphorus in different sludge discharge cycles in SBBR

排泥周期 /d	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$			排泥量 / ($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$)	污泥含磷量 /%
	进水 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率 / %		
1	38.2	16.5	56.8	2.411	5.04
2	38.2	15.3	60.0	4.710	5.45
3	38.3	17.6	54.3	6.571	5.29

由表 5 可知,当排泥周期为 2 d 时除磷效果最好,且污泥的含磷量最高。分析原因是,排泥周期过短则反应器中的聚磷微生物少,导致除磷效能低;而排泥周期过长会使反应器中的磷不能及时排出,也影响除磷效果。试验结果表明,一级 SBBR 除磷反应器的排泥周期宜为 2 d。

2.2 化学除磷效果

投加不同药剂后的除磷效果见图 5。

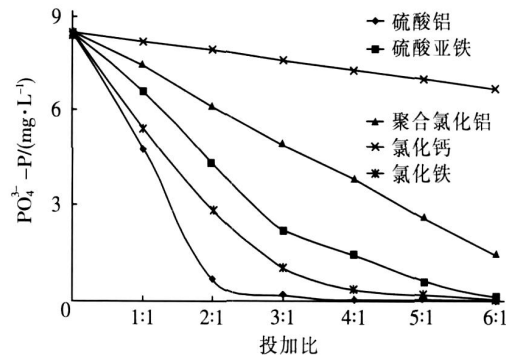


图 5 不同药剂的除磷效果

Fig 5 Removal effect of $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ by different chemicals

由图 5 可知,各药剂的除磷效果依次为:硫酸铝 > 氯化铁 > 硫酸亚铁 > 聚合氯化铝 > 氯化钙,即硫酸铝的除磷效果最佳。出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度随硫酸铝投量的增加而降低,当硫酸铝与 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的投加比为 3 : 1 时出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P} < 0.1 \text{ mg}/\text{L}$,去除率为 99.9%。

2.3 组合工艺的除磷效果

组合工艺的除磷效果见表 6 (化学除磷剂选用硫酸铝)。

表 6 生物-化学组合工艺的除磷效果

Tab 6 Removal effect of phosphorus by combined chemical/biological process

项 目	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$			COD		
	进水 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率 / %	进水 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率 / %
A SBBR	38.5	38.3	0.5	10 000	1 700	83
生物除磷	38.3	16.5	56.6	1 700	550	11.5
生物脱氮	16.5	8.5	20.8	550	250	3
化学除磷	1 : 1	8.5	4.8	250	220	0.3
	9 : 1	8.5	< 0.1	250	90	1.6

生物-化学组合工艺对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的总去除率 > 90%,生物处理单元能使 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度从 $38.5 \text{ mg}/\text{L}$ 降到 $8.5 \text{ mg}/\text{L}$,承担 77% 左右的 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率,为组合工艺的主要除磷途径。其中一级 SBBR 对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率约为 56.6%,二级 SBBR 对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率约为 20.8%,分别占生物处理单元对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率的 73% 和 26%。分析认为,通过采用 A/O 交替运行和控制排泥周期等强化

除磷措施,使一级 SBBR 取得了较高的除磷效能。二级 SBBR 虽然以脱氮为主,由于采用好氧/缺氧交替方式运行,使生物膜在反应过程中能构建一定的厌氧/好氧环境,也具备了一定的除磷能力。化学除磷单元能进一步去除 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$,其去除率随硫酸铝投加比的增大而提高,故可根据出水排放去向调整硫酸铝的投加量:①若出水排入有城市污水处理厂的污水收集系统时,应满足《污水排入下水道水质标准》(CJ 3082—1999)的要求,即出水 $\text{COD} \leq 500 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P} \leq 8.0 \text{ mg/L}$ 。此时采用投加比为 1:1 即可使出水达标排放。②若出水排入 II 类水体时,应满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准要求,即出水 $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ 。根据试验结果可知,采用投加比为 9:1 可使出水达标排放。

3 结论

① 组合工艺中一级 SBBR 生物除磷单元的最佳运行条件:挂膜密度为 60%,排泥周期为 2 d,运行工况为进水 (0.2 h)—厌氧 (3 h)—好氧 (6 h)—沉淀及排水 (0.2 h)。

② 组合工艺中化学除磷单元适宜的药剂为硫酸铝,当按物质的量之比为 9:1 投加时可使出水 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P} < 0.1 \text{ mg/L}$ 。

③ 采用厌氧/生物除磷/生物脱氮/化学除磷组合工艺除磷高效、可行,可使 COD 及 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 分

别由 10 000 mg/L 和 38.5 mg/L 降至 90.0 mg/L,去除率均为 99.9%。生物除磷、生物脱氮、化学除磷单元的除磷分担率分别为 56.6%、20.8% 和 22%。

参考文献:

- [1] Uygun A, Kargi F. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2004, 34 (3 - 4): 313 - 318.
- [2] Kargi F, Uygun A. Improved nutrient removal from saline wastewater in an SBR by *Halobacter* supplemented activated sludge[J]. *Environ Eng Sci*, 2005, 22 (2): 170 - 176.
- [3] Panswad T, Anan C. Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds[J]. *Water Res*, 1999, 33 (5): 1165 - 1172.
- [4] 周健,吴绮桃,龙腾锐,等. 高盐榨菜腌制废水处理的微生物系统构建研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 23 (15): 17 - 20.

作者简介:王夏敏 (1983 -), 男, 四川洪雅人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。

电话: 13648307752

E-mail: wxm_52@126.com

收稿日期: 2007 - 12 - 03

(上接第 28 页)

- [2] 蒋展鹏. 环境工程学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2005.
- [3] 肖羽堂,许建华. 生物接触氧化工艺应用评析 [J]. *净水技术*, 1998, 63 (1): 31 - 34.
- [4] 肖羽堂,吴鸣,刘辉,等. 弹性填料微孔曝气生物膜法修复污染源除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ [J]. *环境科学*, 2001, 22 (3): 40 - 43.
- [5] Gorgun E, Artan N, Orhon D, et al. Evaluation of nitrogen removal of the step feeding in large treatment plants[J]. *Water Sci Technol*, 1996, 34 (1 - 2): 253 - 260.
- [6] Filbis J, Diyanandoglu V, Carrio L, et al. Full-scale evaluation of biological nitrogen removal in the step-feed acti-

vated sludge process[J]. *Water Environ Res*, 1996, 68 (1): 132 - 142.

- [7] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1998.

作者简介:李璐 (1983 -), 男, 江苏淮安人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染治理与生态修复。

电话: (010) 62751923

E-mail: lilu1983@163.com

收稿日期: 2007 - 12 - 13