

碳源对低温 A²O 工艺反硝化除磷的影响

赫俊国¹, 姜涛¹, 杨晓南¹, 左金龙², 吕炳南¹, 张杰¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, junguohe@263.net;

2. 哈尔滨商业大学 环境工程系, 150076 哈尔滨)

摘要: 为丰富低温污水脱氮除磷途径并了解碳源对 A²O 工艺反硝化除磷的影响程度, 采用单独的乙酸钠、丙酸钠及其混合物对 A²O 工艺处理低温污水时厌氧释磷与缺氧反硝化吸磷过程进行研究. 结果表明, 在水温为 10~12 °C、HRT 为 8 h、污泥回流比为 50% 和硝化液回流比为 150%~250% 的条件下, 不同碳源时厌氧释磷与缺氧吸磷速率差异较大. 乙酸钠每克 MLSS 释磷与反硝化吸磷速率分别为 6.3 和 2.8 mg·h⁻¹, 而丙酸钠以及混合基质时每克 MLSS 释磷速率分别为 3.44 和 5.56 mg·h⁻¹, 每克 MLSS 反硝化吸磷速率分别为 2.05 和 3.81 mg·h⁻¹. 另外, 不同碳源时厌氧阶段聚磷菌合成 PHA 的组成差别较大, 丙酸钠能够促进 PH2MV 比例, 从而提高反硝化聚磷菌对硝态氮电子受体的利用效率. 脱氮除磷效率和硝态氮利用率的综合比较可以看出, 乙酸钠、丙酸钠混合基质更适宜于低温污水的反硝化除磷作用.

关键词: 反硝化除磷; A²O 工艺; 胞内聚合物; 低温

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)04-0032-05

Influence of carbon source on the denitrifying phosphorus removal in A²O process at low temperature

HE Jun-guo¹, JIANG Tao¹, YANG Xiao-nan¹, ZUO Jin-long², LÜ Bing-nan¹, ZHANG Jie¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, junguohe@263.net; 2. Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, 150076 Harbin, China)

Abstract: To enrich the nutrients removal pathway and investigate the influence of carbon source on denitrifying phosphorus removal at low temperature (10–12 °C), a lab-scale A²O reactor was employed to study the process of phosphorus release and denitrifying phosphorus removal with sodium acetate, sodium propionate and their compounds as carbon source. At hydraulic retention time of 8 h, sludge recirculation ratio and inner recirculation ratio of 50% and 150%–250%, the differences of specific phosphorus release rate and the subsequent phosphorus uptake efficiency with different carbon source were obviously. The specific phosphorus release rate and the phosphorus uptake rate was 6.3 and 2.8 mg·h⁻¹ with sodium acetate as substrate. However, the specific phosphorus release rate of sodium propionate and the compounds was 3.44 and 5.56 mg·h⁻¹. The phosphorus uptake rate was 2.05 and 3.81 mg·h⁻¹, respectively. On the other hand, the intracellular polymers synthesized by phosphorus accumulating organisms were varied with different carbon source. The content of PH2MV was improved by the sodium propionate which consequently increased the utilization efficiency of nitrate nitrogen by denitrification PAOs. The compounds of sodium acetate and sodium propionate were considered as the more suitable carbon source for denitrifying phosphorus removal of low temperature wastewater.

Key words: denitrifying phosphorus removal; A²O process; intracellular polymers; low temperature

收稿日期: 2009-11-25.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-005-02); 国家科技支撑计划项目(2006BAJ03A05-01).

作者简介: 赫俊国(1970—), 男, 教授, 博士生导师;

吕炳南(1940—), 男, 教授, 博士生导师;

张杰(1938—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

反硝化除磷是在厌氧/缺氧交替运行的条件下, 通过系统内富集可利用 NO₃⁻ 作为电子受体的兼性厌氧微生物, 利用胞内 PHA 的氧化实现缺氧

状态 NO₃⁻ 的反硝化和磷的过量吸收,具有节约碳源、减少曝气、剩余污泥量低的优势^[1]. 在反硝化除磷过程的影响因素中,碳源类型决定了聚磷菌释磷能力与胞内贮存物的合成能力,进而影响反硝化除磷效能^[2-4];而温度变化对生化反应速率和微生物代谢化学计量参数均会产生影响^[4-5],因此,研究低温条件下碳源类型对反硝化除磷的影响具有重要意义. 目前关于反硝化除磷的研究大多采用乙酸钠为碳源,但是在相似的运行条件下有很多矛盾的结果^[4,6]. 以丙酸为碳源的一些研究表明,丙酸能够促进聚磷菌在生物除磷系统内的富集,但其吸收速率明显降低^[4,7]. 低温反硝化除磷表明温度降低将减小厌氧释磷和缺氧吸磷

的生化反应速率,从而延长两个过程的停留时间^[5,8]. 但是,关于低温反硝化除磷工艺厌氧释磷与缺氧吸磷特性及其与碳源类型的相互关系均未见报道. 本研究采用传统 A²O 脱氮除磷工艺,对低温条件下碳源类型对反硝化除磷效能及合成胞内聚合物类型的影响进行研究,为提高 A²O 工艺处理低温污水反硝化除磷效能提供理论依据.

1 试验

1.1 试验装置与运行工况

A²O 试验装置如图 1 所示. 装置为有机玻璃制成的推流式反应器,由厌氧-缺氧-好氧反应器、沉淀池和低温外槽合建组成.

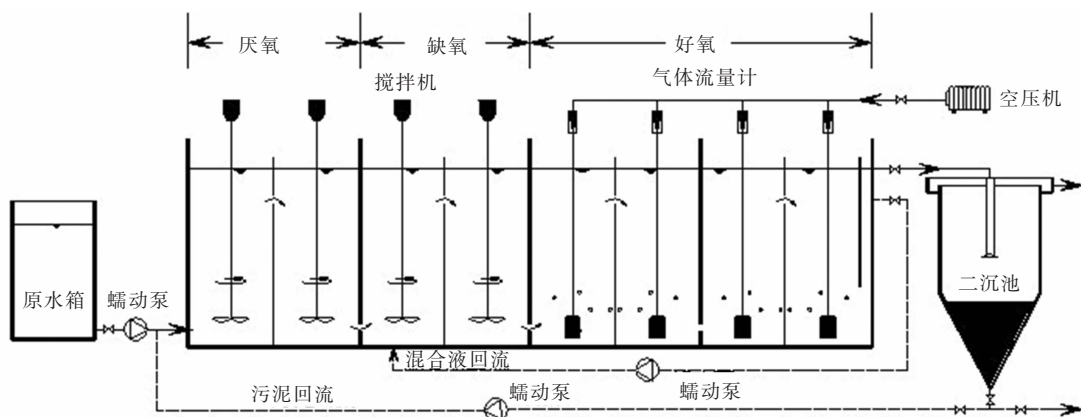


图 1 A²O 工艺示意图

反应器有效容积为 40.0 L,分为 4 个格室,前 2 个格为厌氧区和缺氧区,随后为 2 个好氧区,厌氧/缺氧/好氧为 1:1:2. 厌氧和缺氧区用搅拌桨混合,好氧区通过底端曝气头供气. 反应器温度通过恒温循环器(DTY-15B)生产低温自来水泵入设置在系统外部的低温槽循环流动实现,控制在 10~12℃,沉淀池有效容积为 13 L. 试验进水、回流污泥和硝化液内回流均采用蠕动泵控制. 主要运行工况如下:进水量为 3.3 L/h,反应区相应 HRT 为 12 h, SRT 通过手动排泥控制在 15 d 左右, MLSS 在 2 800~3 000 mg·L⁻¹,污泥回流比为 50%,硝化液内回流比为 150%~250%.

1.2 试验用水与分析方法

试验用水采用人工配水,每升自来水中加入 NH₄Cl 0.114 g (NH₄⁺-N 质量浓度为 30 mg·L⁻¹), KH₂PO₄ 0.065 8 g (PO₄³⁻-P 质量浓度为 15 mg·L⁻¹), MgSO₄ 0.03 g, CaCl₂ 0.015 g, NaHCO₃ 0.45 g. 同时在配水中投加微量元素浓缩液,浓缩液的成分同文献[9]中的配方,投加量为 1 mL·L⁻¹ 污水. 有机碳为乙酸钠、丙酸钠和质量比为 1:1 的乙酸钠、丙酸钠混合物,投加质量浓

度均为 200 mg·L⁻¹.

COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P 和 MLSS 等的测定均采用国家环保总局颁布的方法进行^[10],水样经 0.45 μm 滤纸过滤后测定,PHA 的检测为气相色谱法. 将 4 mL 的泥水混合液置于 5 mL 的离心管中,以 5 000 r·min⁻¹ 的转速于离心机(TGL-16G)中离心 5 min,将离心后的污泥置于冰箱中在 -20℃ 的条件下冷冻 12 h 后置于冷冻干燥机中(FD-1 型,北京博医康公司)冷冻干燥 24 h. 称量干燥的污泥质量后移入消解管中,加入 2 mL 的氯仿、2 mL 的苯甲酸-甲醇溶液(1 g·L⁻¹ 的苯甲酸、3% 的硫酸,用色谱纯级甲醇定容至 1 L)剧烈震荡,置于消解仪(ET3150B)中在 105℃ 的温度下消解 6 h. 冷却后加入 1 mL 超纯水,充分震荡混合后,在冰箱中静置一段时间,待其静置分层后,用移液枪吸取 1 mL 下层有机相至色谱瓶中. 色谱分析采用的是安捷伦公司的 GC6890, FID 检测器,柱子是 HP-5 柱(长 30 m, 320 μm 内径,厚 0.25 μm). 前进样器温度为 220℃,分流比为 20,压力为 3.385 × 10⁴ Pa,前检测器温度为 300℃,载气为 N₂,流速

为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 试验结果与讨论

2.1 乙酸钠为碳源时磷释放与反硝化脱氮除磷

图2、3分别为乙酸钠为碳源时, A^2O 工艺的厌氧释磷与缺氧反硝化吸磷过程及胞内聚合物的合成与分解过程.

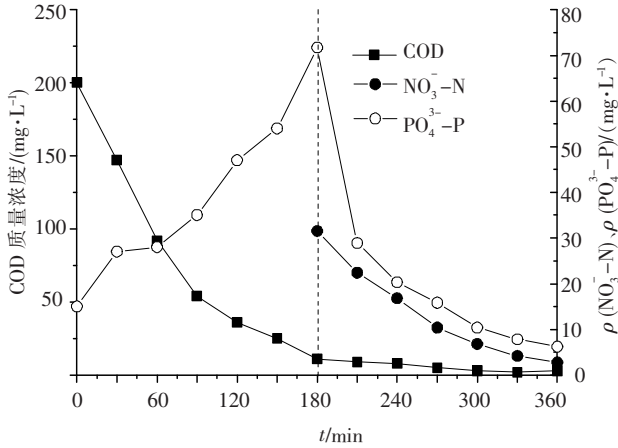


图2 乙酸钠为碳源时厌氧释磷与反硝化吸磷过程

由图2可以看出,原水乙酸钠(COD)质量浓度的减小过程与 $PO_4^{3-}-P$ 的释放过程有较好的相关性. 在温度为 $10 \sim 12 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,聚磷菌在厌氧反应阶段利用原水中乙酸钠完成释磷与PHA的合成代谢,并在 $2.5 \sim 3.0 \text{ h}$ 时基本达到释磷量最大值. 根据各阶段氮、磷变化曲线及物料平衡变化分析,厌氧反应结束时总释磷量达 $56.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其每克 MLSS 平均厌氧释磷速率达 $6.3 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$,此结果高于王亚宜的研究结果^[8],主要是厌氧反应时间较其有所增加. 朱怀兰等人的研究表明^[11],在一定的温度范围内,温度每升高 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,聚磷菌释磷速率就增加一倍. 因此,在低温条件下,适当延长 A^2O 系统的厌氧区停留时间更有利于磷的释放,从而提高释磷速率. 另外,通过计算可以得出缺氧区反硝化吸磷量约为 $25.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,每克 MLSS 缺氧吸磷速率为 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$. 同时可以发现缺氧阶段 $NO_3^- - N$ 明显降低,由缺氧反应初期的 $31.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明一部分是通过异养反硝化的方式去除,另一部分提供了作为缺氧吸磷的电子受体通过反硝化除磷去除.

图3表明在厌氧代谢过程中有超过90%的乙酸钠被细菌吸收合成胞内聚合物及维持自身代谢,合成PHA的成分主要是PHB(质量分数为76.8%),而PHV和PH2MV的质量分数较低,分别为11%和12.2%. 此结果与吴昌永等在常温条件下的研究结果相反^[12],说明低温条件下兼氧微

生物贮存胞内物质的途径与能量需求发生了变化,导致PH2MV的形成.

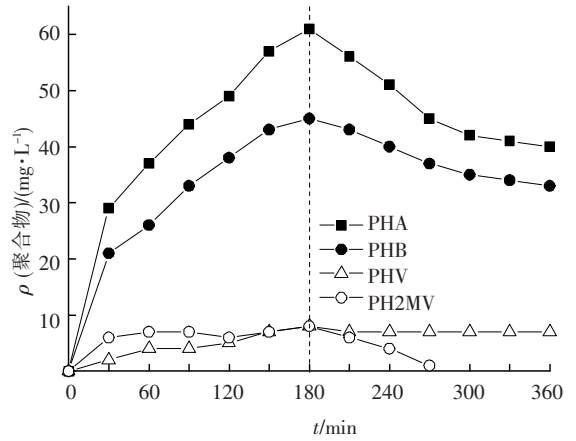


图3 乙酸钠为碳源时胞内聚合物的合成与分解

2.2 丙酸钠为碳源时磷的释放与反硝化脱氮除磷

图4、5为丙酸钠为碳源时, A^2O 工艺的厌氧释磷与缺氧反硝化除磷过程及胞内聚合物的合成与分解过程. 与乙酸钠为碳源相比,丙酸钠为底物时厌氧阶段的释磷量和释磷速率较小,总释磷量为 $31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,每克 MLSS 平均释磷速率约为 $3.44 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$. 由于厌氧区释磷能力的限制,缺氧反硝化除磷的效率有所降低,吸磷量为 $18.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,每克 MLSS 吸磷速率降低为 $2.05 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$. 值得注意的是,尽管以丙酸钠为碳源的释磷速率与吸磷速率均略低于乙酸钠,但是厌氧区合成胞内聚合物内PH2MV的质量分数增加到45%. 以往的研究发现PH2MV的质量分数与反硝化除磷系统碳源和硝酸盐氮的利用率有很好的相关性,可以促进反硝化吸磷和自养反硝化除磷的效果^[8]. 参照这一结果推断,在本试验中反硝化聚磷菌在缺氧过程中对 $NO_3^- - N$ 的利用率较乙酸钠为碳源时有所提高,即通过反硝化除磷方式去除的 $NO_3^- - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 比例有所增加.

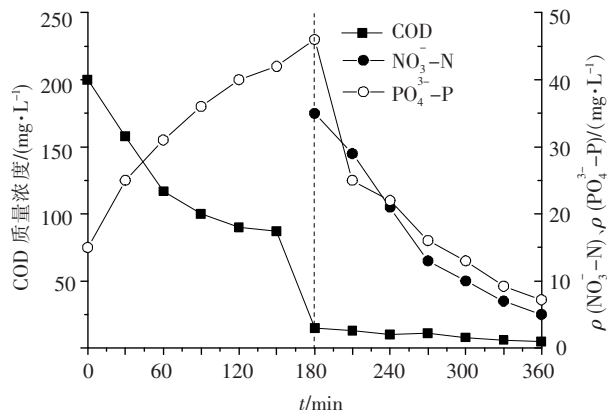


图4 丙酸钠为碳源时厌氧释磷与反硝化除磷过程

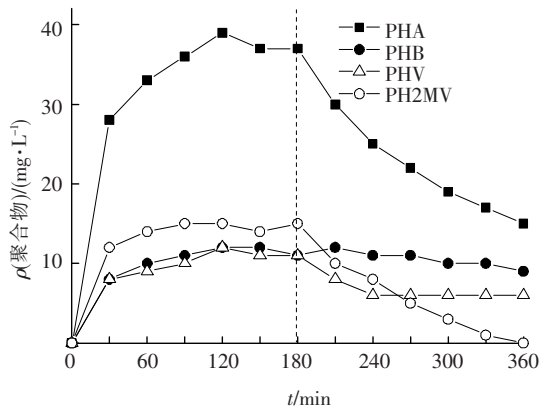


图5 丙酸钠为碳源时胞内聚合物的合成与分解

2.3 混合碳源对磷释放与反硝化脱氮除磷影响

混合碳源对 A²O 工艺处理低温污水时的厌氧释磷、缺氧反硝化除磷及各物质转化关系如图 6,7 所示。可以看出,混合碳源时厌氧阶段的释磷量接近于乙酸碳源时的释磷量,厌氧末端的总释磷量约为 50 mg · L⁻¹, 每克 MLSS 平均释放速率约为 5.56 mg · h⁻¹。在缺氧反硝化过程中,约有 24.6 mg · L⁻¹ 的 NO₃⁻ - N 作为电子受体用于磷的吸收, 缺氧吸磷量约为 34.3 mg · L⁻¹, 该结果高于乙酸为底物时的结果。但是在试验过程中, 缺氧段前 1 h 出现了少量的 NO₂⁻ - N 积累(2.4 mg · L⁻¹), 之后 NO₂⁻ - N 逐渐减少消失, 其代谢方式是通过异养短程反硝化还是短程反硝化除磷有待深入研究。另外, 与单纯的乙酸钠或者丙酸钠碳源相比, 混合基质过程产生的 PHA 质量浓度介于两种单独基质之间, 厌氧末端 PHA 质量浓度为 41 mg · L⁻¹, 其中 PH2MV 质量分数为 37.4%。

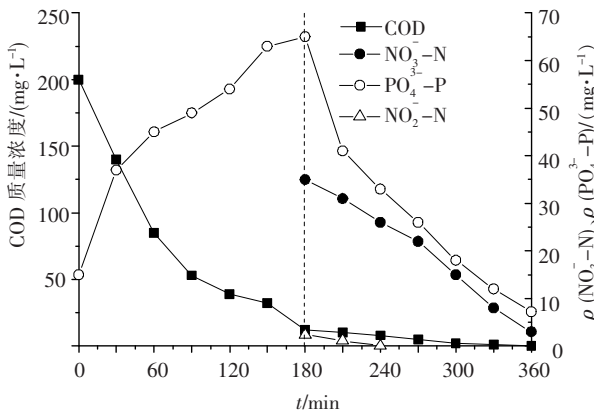


图6 混合基质为碳源时厌氧释磷与反硝化除磷过程

低温条件下不同碳源对磷的释放与反硝化脱氮除磷的影响研究表明,在厌氧释磷阶段,乙酸钠为碳源时磷的释放量与 PHA 的合成量比值最大,乙酸钠与丙酸钠的混合基质次之,而丙酸钠为碳源时此值最小。这是由于不同碳源结构导致厌氧

代谢合成不同结构的 PHA 形式,随着基质中丙酸钠质量浓度的逐渐增加,细菌合成 PHA 总量减小,但是 PH2MV 在 PHA 中所占的比例逐步增加,有利于反硝化除磷细菌以 NO₃⁻ - N 为电子受体完成吸磷作用。因此,反硝化聚磷菌内合成 PHA 的组成结构是影响反硝化除磷过程中 NO₃⁻ - N 利用率的限制因素。适当增加进水中丙酸钠的质量浓度有利于 PHA 组成结构中 PH2MV 的合成地位,从而提高低温条件下 A²O 工艺利用 NO₃⁻ - N 的除磷效率。

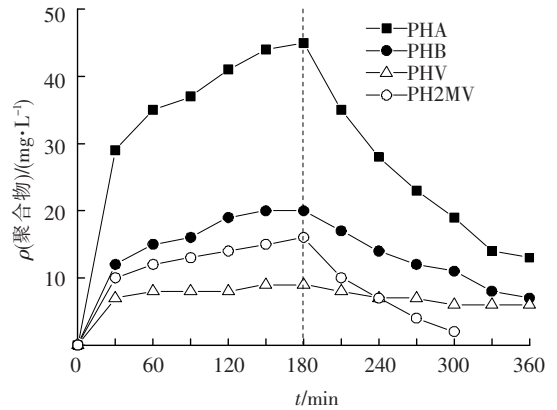


图7 混合基质为碳源时胞内聚合物的合成与分解

3 结 论

1) A²O 工艺处理低温污水过程中能够实现自然条件下的反硝化除磷功效,系统内部兼性反硝化除磷菌不需特别驯化培养。

2) 乙酸钠为碳源时厌氧释磷量与反硝化除磷效率最高,但合成的 PHA 中以 PHB 为主,降低了以 NO₃⁻ - N 为电子受体的吸磷能力。

3) 混合基质和丙酸钠为碳源时,厌氧释磷量与乙酸钠时接近,但细胞合成的 PHA 中 PH2MV 比例逐步增加,提高了聚磷菌反硝化吸磷过程中 NO₃⁻ - N 的利用效率。

参考文献:

[1] THOMAS M, WRIGHT P, BLACKALL L, *et al.* Optimisation of Noosa BNR plant to improve performance and reduce operating costs[J]. *Wat Sci Tech*, 2003, 47(12): 141 - 148.

[2] CARVALHO G, LEMOS P C, OEHMEN A. Denitrifying phosphorus removal: linking the process performance with the microbial community structure[J]. *Water Research*, 2007, 41(19): 4383 - 4396.

[3] 王晓莲, 王淑莹, 马勇. A²O 工艺中反硝化除磷及过量曝气对生物除磷的影响[J]. *化工学报*, 2005, 56(8): 1565 - 1570.

- [4] OEHMEN A, LEMOS P C, CARVALHO G. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale[J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2271 - 2300.
- [5] 吴广华, 张耀斌, 全燮. 温度及反硝化聚磷对 SBMB-BR 脱氮除磷的影响[J]. *环境科学*, 2007, 28(11): 2484 - 2487.
- [6] BASHAN de L E, BASHAN Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997 - 2003) [J]. *Water Research*, 2004, 38(19): 4222 - 4246.
- [7] 王伟. 碳源及电子受体对反硝化除磷系统的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 2007.
- [8] 王亚宜. 反硝化除磷脱氮机理及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 2004.
- [9] SMOLDERS G J F, MEIJ van der J, LOOSDRECHT van M C M. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, 43(6): 461 - 470.
- [10] 国家环保局. 水和水质监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 朱怀兰, 史家樑, 徐亚同. SBR 除磷系统中的积磷细菌[J]. *上海环境科学*, 1994, 13(4): 16 - 18.
- [12] 吴昌永, 彭永臻, 万春黎, 等. 碳源对 EBPR 代谢过程及微生物特性的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(7): 1990 - 1994.

(编辑 刘 彤)

(上接第 31 页)

参考文献:

- [1] 韩琦. 中国住宅产业化存在的问题及对策研究 [D]. 武汉: 华中师范大学经济学院, 2007.
- [2] 张海顺. 预制混凝土结构插入式预留孔灌浆钢筋锚固搭接试验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学土木工程学院, 2009.
- [3] 徐有邻. 钢筋与混凝土粘结锚固的分析研究 [J]. *建筑科学*, 1992(4): 18 - 24.
- [4] 王艺霖. 钢筋与混凝土粘结性能的若干问题研究 [D]. 武汉: 华中科技大学土木工程与力学学院, 2005.
- [5] 王国杰, 郑建岚. 自密实混凝土与钢筋的粘结锚固性能试验研究 [J]. *福州大学学报: 自然科学版*, 2004, 32(3): 334 - 338.
- [6] 赵高荣, 魏仲文, 李改敏. 混凝土结构中受拉钢筋的锚固作用 [J]. *西山科技*, 2000, 5: 11 - 12.
- [7] YERLICI V A, TURAN O. Factors affecting anchorage bond strength in high - performance concrete [J]. *ACI Structural Journal*, 2000, 97(3): 499 - 507.
- [8] ENRICO S, SUCHART L. Responses of reinforced concrete members including bond - slip effects [J]. *ACI Structural Journal*, 2000, 97(6): 831 - 839.
- [9] ALMEIDA de F, MENEZES F, DEBS E, *et al.* Bond - slip behavior of self - compacting concrete and vibrated concrete using pull - out and beam tests [J]. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 2008, 41(6): 1073 - 1089.
- [10] WILSON J L, ROBINSON A J, BALENDRA T. Performance of precast concrete load - bearing panel structures in regions of low to moderate seismicity [J]. *Engineering Structures*, 2008, 30(7): 1831 - 1842.
- [11] KURAMA Y C. Precast/prestressed concrete structures under natural and human - made hazards: special issue [J]. *Journal of Structural Engineering*, 2007, 133(11): 1487 - 1488.
- [12] MORGEN B G, KURAMA Y C. Seismic design of friction - damped precast concrete frame structures [J]. *Journal of Structural Engineering*, 2007, 133(11): 1501 - 1511.

(编辑 刘 彤)