

# 丙酸/乙酸比值对反硝化除磷的影响

李亚静<sup>1,2</sup>, 陈修辉<sup>2</sup>, 孙力平<sup>2</sup>, 季民<sup>1</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津城市建设学院 环境与市政工程系, 天津 300384)

**摘要:** 分别以丙酸、丙酸/乙酸(浓度比值为0.5、2)、乙酸为碳源,在SBR中采用厌氧/缺氧方式驯化富集反硝化聚磷菌(DPB),研究了丙酸/乙酸比值对反硝化除磷系统中有机物的降解、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的释放与吸收、 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 浓度、PHB和糖原含量以及污泥中磷含量的影响。结果表明,随着丙酸/乙酸比值的提高,厌氧释磷量减少,厌氧末期的PHB含量降低,缺氧段聚磷菌的合成和代谢能力减弱,最终导致对 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的去除率降低。因此,乙酸含量高的碳源更利于反硝化除磷的进行。

**关键词:** 反硝化除磷; 丙酸; 乙酸; 溶解性正磷酸盐; PHB; 糖原

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2011)01-0079-03

## Effects of Propionic/Acetic Acid Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal

LI Ya-jing<sup>1,2</sup>, CHEN Xiu-hui<sup>2</sup>, SUN Li-ping<sup>2</sup>, JI-Min<sup>1</sup>

(1. School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** Using propionic acid, acetic acid and propionic/acetic acid with ratio of 0.5 and 2 as carbon sources, sequencing batch reactor was operated in anaerobic/anoxic mode to domesticate and enrich DPB. The influences of propionic/acetic acid ratios on COD degradation,  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  release and uptake,  $\text{NO}_x^- - \text{N}$  concentration, poly-hydroxy-butyrates (PHB), glycogen and phosphorus in the sludge during denitrifying phosphorus removal were investigated. The results show that with the increase of propionic/acetic acid ratio, the anaerobic phosphorus release, PHB, synthesis and metabolism of DPB are all decreased, resulting into the decrease in removal rate of  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ . So the carbon source with high acetic acid is more favorable for denitrifying phosphorus removal.

**Key words:** denitrifying phosphorus removal; propionic acid; acetic acid; dissolved  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ ; PHB; glycogen

乙酸和丙酸是废水中最主要的短链脂肪酸(SCFAs)<sup>[1]</sup>。但是,目前多数强化生物除磷机理的研究都以乙酸为基质。由于聚磷菌利用SCFAs的类型对其代谢有影响,因此,在采用生物法除磷的研

究中应该考虑废水中实际的丙酸/乙酸浓度比值。笔者采用含不同比例乙酸和丙酸的模拟废水,以硝酸盐作为电子受体,在SBR中驯化富集反硝化聚磷菌(DNPAO),以期从基质转化的角度进一步了解反

硝化除磷系统,同时进一步完善前期的研究<sup>[2]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验废水

试验废水采用人工配水,以无水乙酸钠和丙酸钠作为碳源,以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  分别作为氮、磷营养物质。具体水质如下: COD 为 220 mg/L 左右,  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  分别为 (8 ~ 12)、(10 ~ 14) mg/L; 微量元素组分主要包括  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{BO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ , 其浓度分别为 0.1、0.5、0.5、0.1、0.1、0.5、0.1、0.1 mg/L。

### 1.2 试验方法

试验采用 4 个 SBR 反应器平行运行,其进水中的碳源分别为乙酸、丙酸/乙酸 (=0.5)、丙酸/乙酸 (=2)、丙酸,依次记作 R1、R2、R3、R4 反应器; SBR 的有效容积为 4.5 L、充水比为 0.7。SBR 的运行周期为 8 h,其中,厌氧 120 min(包括进水 5 min)、缺氧 240 min、沉淀 30 min、排水 20 min、闲置 70 min。SBR 系统通过微电脑定时控制器和电磁阀实现进水、搅拌、曝气、沉降、排水的自动控制。4 个反应器经过 2 h 充分厌氧后,采用流加的方式投加硝酸盐,硝酸盐初始浓度都为 65 mg/L,流加时间为 2 h。接种污泥取自天津某污水处理厂的二沉池污泥,该污泥具有生物脱氮除磷功能。污泥浓度维持在 3 000 mg/L 左右,泥龄控制在 15 d 左右。当系统除磷率连续 7 d 达到 80% 左右时,认为系统达到稳定状态。

### 1.3 分析项目与方法

COD、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、MLSS 和污泥含磷量: 国家标准方法; PHB 含量: 紫外分光光度法<sup>[3]</sup>; 糖原含量: 蒽酮法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 COD 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度的变化

典型周期内 COD 和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  浓度的变化见图 1。可以看出,不同反应器中 COD 和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  浓度的总体变化趋势是一致的。在厌氧阶段, COD 被快速降解,至厌氧末期, R1、R2、R3 和 R4 对 COD 的去除率分别为 78.18%、75.00%、74.09% 和 71.82%; 同时  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  被快速释放,至厌氧末期释磷量达到最大,分别为 24.1、22.0、20.9 和 19.6 mg/L。在缺氧阶段,仅有少部分 COD 被降解,  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  则被快速吸收,在缺氧初期的吸磷速率最大,至缺氧末期, R1、R2、R3 和 R4 对  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的去除率分别达到 88.99%、85.45%、80.95% 和 74.51%。以上结果

表明,随着丙酸/乙酸比值的提高,对  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的去除率逐渐降低。这说明在厌氧/缺氧环境下,碳源中丙酸比例的提高不利于系统中磷的去除。

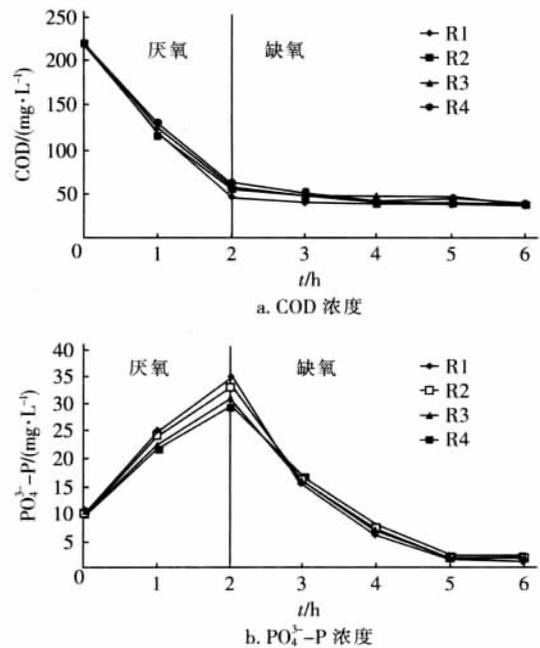


图1 COD 和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  浓度的变化

Fig. 1 Variation of COD and  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  concentration

### 2.2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的变化

在缺氧阶段,由于前 2 h 投加了  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,故在缺氧段初期  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度逐渐增加,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度也不断累积;缺氧运行 2 h 后,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度同时达到最大,此时 R1、R2、R3 和 R4 中的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  分别为 22.3、25.3、24.6 和 27.5 mg/L,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  分别为 10.2、11.5、10.9 和 12.1 mg/L; 随后两者的浓度均逐渐减小,至缺氧段结束时, R1、R2、R3 和 R4 中的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  分别降至 2.1、3.4、3.2 和 5.3 mg/L,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  分别降到了 2.0、1.5、2.3 和 1.4 mg/L,缺氧段对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的去除率分别达到 90.58%、86.56%、86.99% 和 80.73%。由此可以看出,以  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  作为电子受体进行反硝化除磷可以得到较好的效果,不同反应器的反硝化效果与对应的除磷效果一致,即除磷效果好的反应器则其反硝化效果也好;而且碳源中的乙酸含量越高,则对  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的去除效果就越好,说明乙酸含量高的碳源更有利于反硝化除磷。

### 2.3 PHB 和糖原含量的变化

PHB 作为碳源或能量贮存在微生物体内,其在

生物脱氮除磷系统中起重要作用<sup>[4]</sup>。试验考察了不同反应系统中 PHB 含量的周期变化。结果表明,在厌氧初期,R1、R2、R3 和 R4 中的 PHB 含量都较低,分别为 23.0、21.0、23.5 和 26.0 mg/gMLSS,随着厌氧时间的延长,PHB 含量不断升高,至厌氧结束时 PHB 含量达到最高,分别为 80.3、75.6、63.0 和 58.0 mg/gMLSS;在缺氧阶段,PHB 含量不断下降,至缺氧结束时分别降至 31.5、29.0、28.9 和 27.4 mg/gMLSS。由此可见,丙酸含量越高,厌氧结束时的 PHB 含量越低。

对不同反应器中糖原含量的测定结果表明,在厌氧初期,R1、R2、R3 和 R4 中的糖原含量分别为 26.5、28.9、32.8 和 35.4 mg/gMLSS,在厌氧阶段糖原被缓慢降解,至厌氧结束时糖原含量分别为 21.4、24.0、22.1 和 20.1 mg/gMLSS,对糖原的降解量分别为 5.1、4.9、10.7 和 15.3 mg/gMLSS。可以看出,碳源中丙酸含量高的反应器对糖原的代谢比较活跃,这可能是导致其对  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  去除效果相对较差的原因。

#### 2.4 污泥中磷含量的变化

在厌氧初期,R1、R2、R3 和 R4 中污泥的磷含量分别为 62.3、63.0、59.0 和 57.0 mg/gMLSS,随着厌氧的进行,磷含量逐渐降低,至厌氧结束时分别降至 23.1、27.6、24.8 和 25.9 mg/gMLSS,平均释磷速率分别为 19.6、17.7、17.1 和 15.6 mg/(gMLSS·h);在缺氧阶段,污泥的磷含量不断升高,至缺氧结束时分别升至 63.2、62.0、58.4 和 58.4 mg/gMLSS,平均聚磷速率分别为 10.0、8.6、8.4 和 8.1 mg/(gMLSS·

h)。由此可以看出,随着丙酸/乙酸比值的升高,聚磷菌的合成和代谢能力减弱,这也解释了碳源中丙酸含量高的反应系统对  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  去除率相对较低的原因。

### 3 结论

在反硝化除磷系统中,当以乙酸和丙酸为碳源时,随丙酸/乙酸比值的提高,厌氧结束时的释磷量减少,PHB 合成量降低,对糖原的代谢能力增强,聚磷菌的合成和代谢能力减弱,最终导致对  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的去除率下降。因此,乙酸含量高的碳源更有利于反硝化除磷。另外,以  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  作为电子受体进行反硝化除磷可以得到较好的效果,在实现高效除磷的同时也可获得高效的脱氮效果。

#### 参考文献:

- [1] 刘燕,陈银广,郑弘,等. 乙酸丙酸比例对富集聚磷菌生物除磷系统影响研究[J]. 环境科学学报,2006,26(8):1278-1283.
- [2] 李亚静. 城市污水反硝化聚磷的效果及影响因素的试验研究[D]. 天津:天津城市建设学院,2006.
- [3] Yu J, Wang J P. Metabolic flux modeling of detoxification of acetic acid by *Ralstonia eutropha* at slightly alkaline pH levels[J]. Biotechnol Bioeng,2001,73(6):458-464.
- [4] 邓荣森,郎建,王涛,等. 城市污水生物除磷脱氮机理研究探讨[J]. 重庆建筑大学学报,2002,24(3):106-111.

E-mail: yajingli@tjuci.edu.cn

收稿日期:2010-07-02

(上接第78页)

- [8] Zeng X, Sheng G, Gui H, et al. Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guangdong, China [J]. Chemosphere,2007,69(8):1305-1311.
- [9] Reiner J L, Berset J D, Kannan K. Mass flow of polycyclic musks in two wastewater treatment plants [J]. Arch Environ Contam Toxicol,2007,52(4):451-457.
- [10] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. Water Res, 2004, 38(12):2918-

2926.

- [11] Artola-Garicano E, Borkent I, Hermens J L M, et al. Removal of two polycyclic musks in sewage treatment plants: freely dissolved and total concentrations [J]. Environ Sci Technol,2003,37(14):3111-3116.

电话:(021)55271722

E-mail: zhouhaidongpku@gmail.com

收稿日期:2010-07-05