

丙酸/乙酸对低能耗生物除磷脱氮系统的影响

李洪静,陈银广*,顾国维 (同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要:以厌氧-低氧(0.15~0.45mg/L)条件下的序批式反应器(SBR)为研究对象,探讨了丙酸/乙酸比例对低能耗同时生物除磷脱氮系统的影响。结果表明,以丙酸/乙酸比为 1/1(SBR-A)或 2/1(碳摩尔比)为碳源(SBR-B),系统中均发生同时生物氮和磷的去除,低氧阶段氨氮被全部氧化,并且没有亚硝酸盐的大量累积。与 SBR-A 相比,SBR-B 中厌氧阶段磷释放量少,聚羟基戊酸(PHV)和二甲基三羟基戊酸(PH2MV)合成量高,低氧末磷剩余量少,硝态氮累积少,SBR-B 中总氮和磷的去除率(分别为 82%和 97%)比 SBR-A(分别为 68%和 94%)高。因此,丙酸/乙酸比例的增加有助于提高同时生物除磷脱氮系统中氮和磷的去除效果。

关键词: 序批式反应器; 丙酸/乙酸; 低能耗; 同时生物除磷脱氮

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2008)08-0673-06

Effect of propionic to acetic acid ratio on biological nitrogen and phosphorus removal with low energy consumption. LI Hong-jing, CHEN Yin-guang*, GU Guo-wei (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2008,28(8): 673~678

Abstract: Two sequencing batch reactors, SBR-A and SBR-B with propionic/acetic acid carbon molar ratio of 1/1 and 2/1, respectively, Which were operated under conditions of anaerobic-low dissolved oxygen (DO) (0.15~0.45mg/L), and the influences of propionic to acetic acid ratio on biological nitrogen and phosphorus removal were investigated. The results showed that the simultaneous biological nitrogen and phosphorus removal occurred in both SBR-A and SBR-B, and the ammonia was completely oxidized during the low DO period without substantive nitrite accumulation. Compared with SBR-A, SBR-B showed less anaerobic phosphorus release and more anaerobic polyhydroxyvalerate (PHV) and polyhydroxy-2-methylvalerate (PH2MV) syntheses, but had lower phosphorus and nitrate concentrations at the end of low DO stage. The total nitrogen and phosphorus removal efficiencies were higher in SBR-B (82% and 97%, respectively) than in SBR-A (68% and 94%, respectively) suggesting that the increase of propionic/acetic acid ratio would be helpful to both nitrogen and phosphorus removal in anaerobic-low DO biological wastewater treatment system.

Key words: sequencing batch reactor (SBR); propionic/acetic acid ratio; low energy consumption; simultaneous biological nitrogen and phosphorus removal

污水中氮和磷的去除能降低水体的富营养化进程。利用厌氧-好氧[溶解氧(DO)>2mg/L]交替操作的活性污泥系统除磷脱氮已有较多研究^[1-3]。在低 DO 条件下,微生物的生长速率较慢,因此剩余污泥的排放量减少,污泥的处理和处置费用随之降低。降低好氧段(DO<0.5mg/L),活性污泥系统能否继续进行同时除磷脱氮,已引起国内外学者的关注。Zeng 等^[4]报道,在厌氧-好氧反应器中 DO 浓度很低的情况下,能同时发生硝化反硝化及磷的去除,可有效降低营养

物质去除过程中对有机碳源的需求。Meyer 等^[5]进一步研究表明,该系统中在好氧阶段末有大量的 NO₃⁻-N 累积。Lemaire 等^[6]在对同时除磷脱氮的 SBR 反应器的出水分析时,也发现了 NO₃⁻-N 的存在。上述研究表明,在厌氧-低氧磷和氮的去除系统中发生了不完全的同时硝化

收稿日期: 2007-12-07

基金项目: 国家“863”项目(2007AA06Z326);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060247006)

* 责任作者, 教授, yg2chen@yahoo.com

反硝化现象.这些研究均使用乙酸钠作为有机碳源,但乙酸和丙酸都是实际废水中所占比例较大的短链脂肪酸(SCFA)^[7].

在单独的厌氧-好氧(DO>6mg/L)增强生物除磷(EBPR)系统中,丙酸/乙酸的提高对 EBPR 产生了显著影响^[8].丙酸/乙酸比例的增加是否对厌氧-低氧同时生物除磷脱氮系统产生影响,还未见报道.鉴于此,作者研究了不同的丙酸/乙酸对厌氧-低氧(DO 为 0.15~0.45mg/L)生物系统除磷脱氮效果的影响.

1 材料与方法

1.1 反应器设置与运行

接种污泥取自上海市某污水处理厂.微生物在实验室规模的厌氧-低氧序批式反应器(SBR)中富集,SBR 反应器的工作容积为 3.5L,每昼夜运行 3 个周期,每个周期 8h,其中厌氧阶段 2h,低氧阶段 3h,沉淀 1h,排水 10min,闲置 110min.在厌氧阶段前 7min,1.75L 人工配水由蠕动泵加入;在低氧阶段,空气用开关控制系统结合在线溶解氧测定仪,使 DO 控制在 0.15~0.45mg/L.剩余污泥排放量为 175mL/d,以保持污泥平均停留时间为 22d 左右.沉淀结束后,排出 1.75L 上清液.2 个 SBR 反应器放置在 (21±1)℃ 的恒温室中,污泥浓度 (MLSS)维持在 3200~3500mg/L,挥发性悬浮固体 (MLVSS)维持在 2200~2500mg/L,经过 3 个月的驯化,系统达到稳定.

1.2 人工配水组成

1 号序批式反应器(SBR-A)中丙酸和乙酸碳摩尔比为 1/1;2 号序批式反应器(SBR-B)中丙酸和乙酸碳摩尔比为 2/1.容积为 1.75L 的人工配制污水由 90mL 溶液 A,1.65L 溶液 B 和 10mL 的短链脂肪酸 (SCFA)水溶液组成.溶液 A(g/L): MgSO₄·7H₂O 1, CaCl₂·H₂O 0.45, NH₄Cl 2.34,蛋白胨 0.5.加营养液 6mL.溶液 B(mg/L):KH₂PO₄ 29,K₂HPO₄ 33.营养液 (g/L): FeCl₃·6H₂O 1.5, H₃BO₃ 0.15, CuSO₄·5H₂O 0.03, KI 0.18, MnCl₂·4H₂O 0.12, Na₂MoO₄·2H₂O 0.06, ZnSO₄·7H₂O 0.12, CoCl₂·6H₂O 0.15, 乙二胺四乙酸(EDTA)10.SBR-A 和 SBR-B

中乙酸的浓度分别为 4.33,2.79mmol/L,丙酸的浓度分别为 4.33,5.63mmol/L (以 C 计).2 套 SBRs 的进水有机酸 COD 均为 300mg/L, NH₄⁺-N 为 35mg/L,正磷酸(SOP)为 12mg/L.

1.3 测定方法

微生物细胞内糖原含量的变化采用蒽酮比色法测定^[9].乙酸和丙酸采用气相色谱法测定^[10](HP 5980II 型).聚羟基烷酸(PHA)采用气相色谱法测定^[11](Agilent 4890 型).将测得的聚羟基丁酸(PHB),聚羟基戊酸 (PHV)和二甲基三羟基戊酸(PH2MV)作为总 PHA 的量.pH 值、MLSS、MLVSS、COD、SOP,氨氮(NH₄⁺-N)、硝酸盐氮(NO₃⁻-N)、亚硝酸盐氮(NO₂⁻-N),总氮(TN)等参数测定参见文献^[12].

2 结果与分析

2.1 2 个 SBR 中 1 个反应周期内各种物质的变化

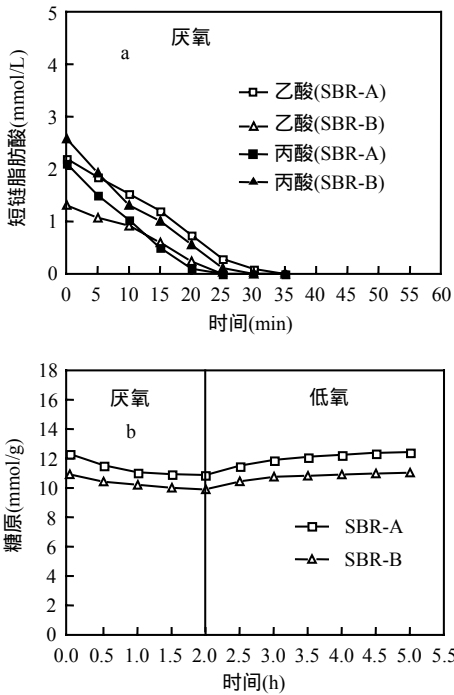


图1 在 1 个反应周期内 2 个 SBR 中短链脂肪酸和糖原的变化

Fig.1 Variations of SCFA and glycogen during one cycle in two SBR

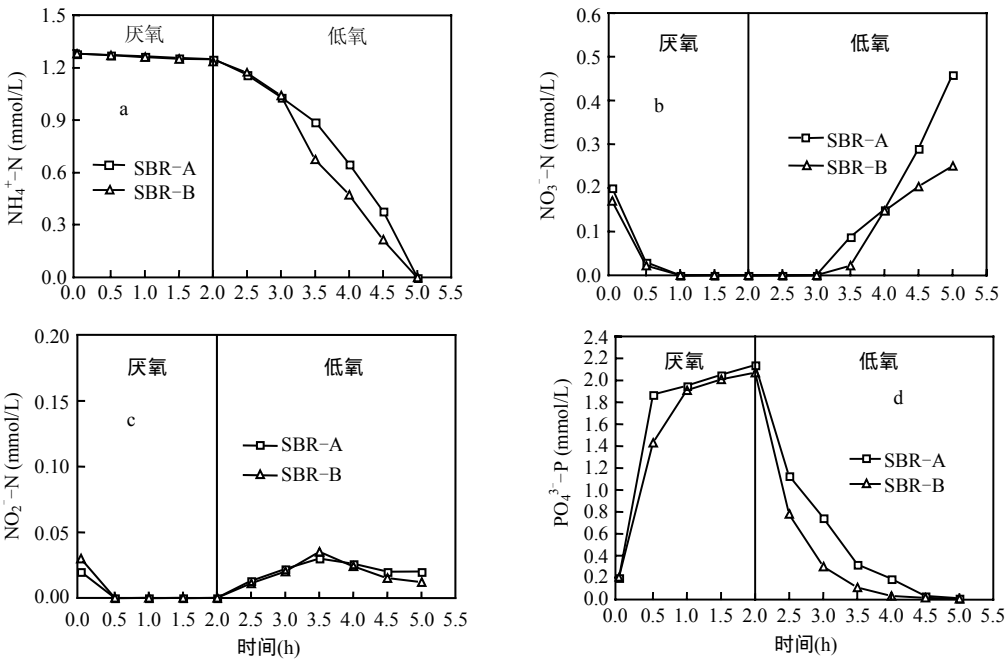


图2 在1个反应周期内2个SBR中N和P的变化
Fig.2 Variations of N and P during one cycle in two SBR

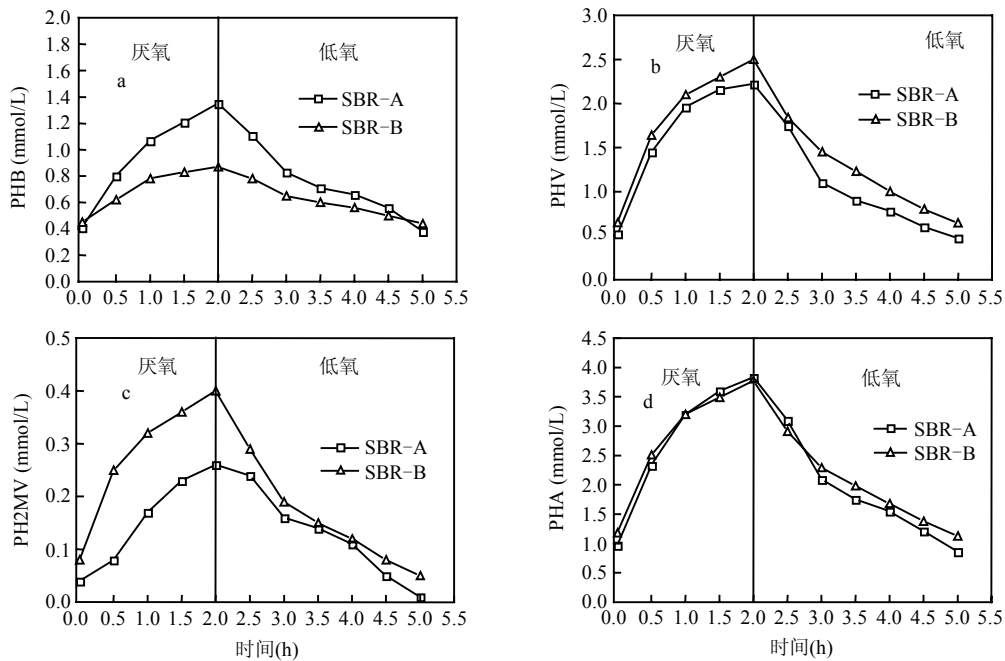


图3 在1个反应周期内2个SBR中PHB, PHV, PH2MV和PHA的变化
Fig.3 Variations of PHB, PHV, PH2MV and PHA during one cycle in two SBR

2个SBR中1个反应周期内短链脂肪酸、糖原、氧段、外碳源(乙酸和丙酸)在40min内被全部消耗,氮、磷和PHA随时间的变化如图1~图3所示.在厌氧同时出现明显的磷释放、糖原降解和PHA合成.在

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

低氧曝气阶段,由于不存在易利用的外碳源,微生物将利用内碳源(PHB, PHV 和 PH2MV)作为其生长、反硝化和磷吸收的能源和碳源,PHA 被分解,糖原被重新合成.此外, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 SOP 浓度随低氧时间的延长而逐渐降低,同时出现 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的不断积累,但 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 无明显累积.低氧周期结束,SOP 浓度降到最低,而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度达到最大.这些现象与 Zeng 等^[4]的研究一致.此外,从 1 个反应周期内 pH 值的变化特征(图 4)可知,2 个 SBR 中的 pH 值变化情况类似.

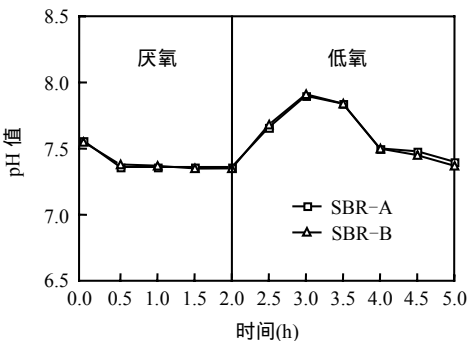


图 4 在 1 个反应周期内 2 个 SBR 中 pH 值的变化
Fig.4 Variations of pH during one cycle in two SBR

2.2 不同丙酸/乙酸比例对糖原和 PHA 转化的影响

在 1 个反应周期内 2 个 SBR 中的糖原和 PHA 的厌氧转化见表 1.由表 1 可见,随着丙酸/乙酸比的增加,糖原的降解量不断地减少.在厌氧-好氧($\text{DO}>6\text{mg/L}$)EBPR 系统中,丙酸/乙酸比例的提高会导致厌氧糖原转化量的降低^[13].随着丙酸/乙酸比的增加,PHA 的厌氧合成量降低,PHB 的合成量遵循同样的规律.然而,PHV 和 PH2MV 的合成量则随着丙酸/乙酸的增加而增加,与 PHA 和 PHB 呈现相反的规律.

由于在低氧段没有外碳源(所有短链脂肪酸在厌氧结束前都被消耗并在细胞内储存聚合物 PHA), PHA 的降解作为微生物生长,糖原合成,吸磷和反硝化的能源和碳源.表 2 表明,PHA 的降解量(以 C 计)分别为 3.12,2.64mmol/g,而糖原的低氧合成量(以 C 计)分别为 1.57,1.15mmol/g,因此随着丙酸/乙酸的增加,糖原和 PHA 在低氧阶段的转

化量降低, PHB 的低氧转化遵循相同的规律,而 PHV 和 PH2MV 的低氧转化规律则相反.

表 1 2 个 SBR 中糖原和 PHA 的厌氧转化(mmol/g)
Table 1 Anaerobic transformations of glycogen and PHA in two SBR (mmol/g)

项 目	SBR-A	SBR-B
糖原降解量	1.44±0.02	1.03±0.04
PHB 合成量	0.94±0.09	0.42±0.07
PHV 合成量	1.70±0.03	1.85±0.01
PH2MV 合成量	0.22±0.02	0.32±0.03
PHA 合成量	2.86±0.05	2.59±0.05

注:表中数据为 3 个不同周期测定结果的平均值及其标准偏差,下同

表 2 2 个 SBR 中糖原和 PHA 的低氧转化(mmol/g)
Table 2 Low DO transformations of glycogen and PHA in two SBR (mmol/g)

项 目	SBR-A	SBR-B
糖原合成量	1.57±0.04	1.15±0.06
PHB 降解量	1.07±0.05	0.43±0.04
PHV 降解量	1.80±0.04	1.86±0.02
PH2MV 降解量	0.25±0.03	0.35±0.05
PHA 降解量	3.12±0.05	2.64±0.04

由表 1,表 2 可见, PHA 的降解量高, 则其合成量也相应提高;糖原的转化量大,则 PHA 的转化量同样增大.在单独的增强生物除磷系统中也发现了同样的现象^[13-14].

丙酸/乙酸比的降低能使糖原的厌氧降解和低氧合成量增加,Oehmen 等^[15-16]的研究证实高的糖原转化量与较高的聚糖菌含量有关,这表明,当聚磷菌占优势时,糖原的转化量降低,并且随着聚磷菌含量的增加厌氧糖原降解和低氧合成量降低.由于表 1 和表 2 中的 SBR-B 的糖原降解量小于 SBR-A,表明 SBR-B 中聚磷菌含量可能高于 SBR-A.而 Smolders 等^[17]对乙酸的厌氧代谢以及 Oehmen 等^[18]在厌氧条件下聚磷菌对丙酸代谢的研究也进一步证实了 2 个反应器中糖原降解量的不同可能与聚磷菌本身对不同碳源的代谢有关.

2.3 不同丙酸/乙酸比例对同时去除生物磷和氮的影响

由表 3,表 4 可见,厌氧起始阶段(以下简称厌

氧始)SBR-A 中的 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 浓度分别为 0.2,0.02mmol/L,而 SBR-B 中 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 浓度分别为 0.17,0.03mmol/L,厌氧阶段末期(以下简称厌氧末) NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 全部被去除.2 个 SBR 中 NH_4^+ -N 的去除率接近 100%,表明其硝化能力都很强.低氧曝气结束(以下简称低氧末)SBR-A 中 NO_2^- -N 的累积浓度为 0.02 mmol/L,而 NO_3^- -N 浓度为 0.46mmol/L,反应器中 TN 去除率为 68%.而 SBR-B 中低氧末同样没有明显的 NO_2^- -N 累积(0.01mmol/L),而 NO_3^- -N 浓度为 0.25mmol/L,反应器中 TN 去除率为 82%.因此,反应器 SBR-B 中 TN 去除率均大于 SBR-A, NO_3^- -N 的累积是造成 2 个反应器中 TN 去除率差别的主要原因.

表 3 2 个 SBR 中氮、磷和 COD 的厌氧和低氧转化
Table 3 Anaerobic and low DO transformations of nitrogen, phosphorus and COD in two SBR

项 目	SBR-A	SBR-B
厌氧始反应器中总 COD 浓度(mg/L)	190±2.5	190±2.2
低氧末 COD 浓度(mg/L)	41±1.2	33±0.9
厌氧始反应器中 NH_4^+ -N 浓度 (mmol/L)	1.28±0.03	1.28±0.11
厌氧始反应器中 NO_3^- -N 浓度 (mmol/L)	0.2±0.05	0.17±0.03
厌氧始反应器中 NO_2^- -N 浓度 (mmol/L)	0.02±0.001	0.03±0.002
低氧末 NH_4^+ -N 浓度(mmol/L)	0	0
低氧末 NO_3^- -N 浓度(mmol/L)	0.46±0.03	0.25±0.02
低氧末 NO_2^- -N 浓度 (mmol/L)	0.02±0.003	0.01±0.002
厌氧始反应器中 SOP 浓度 (mmol/L)	0.2±0.015	0.2±0.02
厌氧释磷量(mmol/L)	1.94±0.08	1.87±0.04
低氧吸磷量(mmol/L)	2.13±0.07	2.06±0.09
低氧末磷含量(mmol/L)	0.01±0.001	0.006±0.001

表 3、表 4 还表明,高比例的丙酸/乙酸作为碳源的 SBR-B 中厌氧释磷少,低氧吸磷量较少,但低氧末磷含量较低,为 0.006mmol/L,磷去除率为 97%.而 SBR-A 中厌氧释磷量和低氧吸磷量均高于 SBR-B,但低氧末磷含量也略高,其值为 0.01mmol/L,磷的去除率为 94%,略低于 SBR-B.这一现象与单独 EBPR 系统研究得出的结论相同^[13,15].而与 SBR-A 相比,SBR-B 中低氧末 NO_3^- -N 浓度明显降低,因此, SBR-B 的反硝化能力高于 SBR-A,且在本研究的低氧条件下,很可能发生的是反硝化除磷.

表 4 2 个 SBR 中同时硝化反硝化效率和速率及氮、磷和 COD 的去除率比较

Table 4 Comparisons of efficiency and rate of SND and nitrogen, phosphorus and COD removal in two SBR

项 目	SBR-A	SBR-B
反应器中 COD 的去除率(%)	78±1.8	83±1.6
反应器中 NH_4^+ -N 的去除率(%)	100	100
反应器中 TN 的去除率(%)	68±2.1	82±1.9
反应器中 SOP 的去除率(%)	94±1.3	97±0.6

研究表明,2 个 SBR 系统中在 DO 浓度为 0.15~0.45mg/L 的条件下,发生了同时生物除磷脱氮.但是碳源为丙酸/乙酸(碳摩尔比为 2/1)混合酸的 SBR-B 中 TN 和 TP 去除率高,硝态氮的累积少,其同时生物除磷脱氮的能力好于 SBR-A.实际污水中还含有大量丙酸,乙酸废水中丙酸的加入对同时生物除磷脱氮效果能够产生显著影响^[19].本文的研究进一步显示,丙酸/乙酸比例的增加能进一步提高同时生物除磷脱氮效果.

增加丙酸/乙酸比会显著提高系统的反硝化能力和氮的去除率,对除磷的影响没有对脱氮的影响大.

本试验中的数据显示,厌氧阶段合成的 PHV 和 PH2MV 可能是低氧阶段的一种更加慢速氧化的内碳源,从而减慢碳源被氧气直接氧化的速率,缓解除磷和反硝化过程中对碳源的竞争.因此,随着丙酸/乙酸比例的增加, PHV 和 PH2MV 的低氧降解量增加,低氧末磷和 NO_3^- -N 的剩余量减少,氮和磷的去除率得到提高.

3 结 论

3.1 丙酸/乙酸碳摩尔比为 1/1 和 2/1, 厌氧-低氧系统中能够同时生物除磷脱氮,且在低氧阶段没有亚硝酸盐的大量累积.

3.2 与丙酸/乙酸碳摩尔比为 1/1 的 SBR-A 系统相比,丙酸/乙酸碳摩尔比为 2/1 的 SBR-B 中,厌氧末磷的释放量少, PHV 和 PH2MV 的合成量高;低氧末磷的剩余量少,硝态氮的累积少.

3.3 丙酸/乙酸碳摩尔比为 2/1 的 SBR-B 系统的氮和磷的去除率(分别为 82%和 97%)均高于丙酸/乙酸碳摩尔比为 1/1 的 SBR-A(分别为 68%和

94%).因此,增加丙酸/乙酸比例有助于提高同时生物除磷脱氮系统中氮和磷的去除效果。

参考文献:

- [1] Ding Y W, Wang L, Wang B Z, et al. Removal of nitrogen and phosphorus in a combined A²/O-BAF system with a short aerobic SRT [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006,6:1082-1087.
- [2] Bracklowa U, Drews A, Vocks M, et al. Comparison of nutrients degradation in small scale membrane bioreactors fed with synthetic/domestic wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,144:620-626.
- [3] Vaiopoulou E, Melidis P, Aivasidis A. An activated sludge treatment plant for integrated removal of carbon, nitrogen and phosphorus [J]. *Desalination*, 2007,211:192-199.
- [4] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z, et al. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor [J]. *Biotechnology Bioengineering*, 2003,84(2): 710-178.
- [5] Meyer R L, Zeng R J, Giugliano V, et al. Challenges for simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in microbial aggregates: mass transfer limitation and nitrous oxide production [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, 52:329-338.
- [6] Lemaire R, Meyer R, Taske A, et al. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006,122:62-72.
- [7] Naik R V. Enhancement of denitrification using prefermenters in biological nutrient removal system [M]. Orlando, Fla: University of Central Florida, 1999.
- [8] Chen Y, Randall Andrew A, McCue Terrence. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by acetic to propionic acid ratio [J]. *Water Research*, 2004,38:27-36.
- [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] Chen Y, Chen Y, Xu Q, et al. Comparison between acclimated and unacclimated biomass affecting anaerobic-aerobic transformations in the biological removal of phosphorus [J]. *Process Biochemistry*, 2005,40:723-732.
- [11] Braunnegg G, Sonnleitner B, Lafferty R M. A rapid gas chromatographic method for the determination of poly-β-hydroxybutyric acid in microbial biomass [J]. *European Journal of Applied Microbiology Biotechnology*, 1978,6:29-37.
- [12] APHA. Standard methods for the examination of water and waste water [M]. 20th edition. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.
- [13] Chen Y, Liu Y, Zhou Q, et al. Enhanced phosphorus biological removal from wastewater--effect of microorganism acclimatization with different ratios of short-chain fatty acids mixture [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005,27:24-32.
- [14] Filipe C D M, Daigger G T. Development of a revised metabolic model for the growth of phosphorus-accumulating organisms [J]. *Water Environment Research*, 1998,70:67-79.
- [15] Oehmen A, Yuan Z, Zeng R J, et al. Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006,123:22-32.
- [16] Oehmen A, Lemos P C, Carvalho G, et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale [J]. *Water Research*, 2007,41(11):2271-2300.
- [17] 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]. *Biotechnology Bioengineering*, 1994,43:461-470.
- [18] Oehmen A, Zeng R J, Yuan Z, et al. Anaerobic metabolism of propionate by polyphosphate-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems [J]. *Biotechnology Bioengineering*, 2005,91:43-53.
- [19] 李洪静,陈银广,顾国维.丙酸的加入对厌氧-低氧同时生物除磷脱氮系统的影响 [J]. *环境科学*, 2007,28(8):1681-1686.

作者简介: 李洪静(1976-),女,黑龙江省哈尔滨市人,工程师,同济大学环境科学与工程学院博士研究生,主要研究方向为水污染控制方法及机理.发表论文 10 余篇。