

碳源类型对 A²O 系统脱氮除磷的影响

吴昌永¹, 彭永臻^{1,2*}, 彭轶¹, 陈志强¹, 姜涛¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京市水质工程与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022)

摘要:采用 52.5 L 的 A²O 反应器, 以乙酸和丙酸分别作为进水唯一碳源, 系统研究了进水碳源类型对脱氮除磷和代谢过程的影响. 结果表明, 在进水 COD 为 250 mg/L 左右, NH₄⁺-N 为 52 mg/L 左右的条件下, 原水碳源类型对 TN 的去除影响不大, 系统 TN 去除率均在 65% 左右. 进水碳源类型对 TP 的去除及相应污泥中 PHA 的类型、含量和代谢及糖原的变化影响较大. 乙酸为唯一碳源时, 厌氧区放磷浓度较高, 污泥中 PHA 的成分主要为 PHB 和 PHV, 两者在厌氧区的合成量差别不大, PHB 在随后的反应过程中变化较大, 对除磷代谢过程起主要作用, 而 PHV 的变化较小. 丙酸作为进水唯一碳源时, 厌氧区的放磷浓度偏低, 主要合成 PHV, 几乎不含 PHB, PHV 在随后吸磷过程中浓度变化较大, 对除磷代谢起主要作用, 而且出水 TP 浓度偏低. 碳源类型对污泥中糖原的代谢也有影响, 乙酸为碳源时糖原的含量高, 变化范围也较大, 丙酸为碳源时糖原的变化幅度较小. 在同步脱氮除磷系统中, 与乙酸相比, 丙酸是一种更合适的碳源.

关键词:污水处理; 脱氮除磷; 乙酸; 丙酸; 碳源; A²O 系统

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0798-05

Influence of Carbon Source on Biological Nutrient Removal in A²O Process

WU Chang-yong¹, PENG Yong-zhen^{1,2}, PENG Yi¹, CHEN Zhi-qiang¹, JIANG Tao¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A 52.5 L pilot-scale biosystem, based on A²O configuration, was employed to investigate the effect of carbon source on biological nutrient removal and its metabolism process. Acetic acid and propionic acid were selected as the sole carbon source in different step. The COD was about 250 mg/L and NH₄⁺-N was about 52 mg/L in the influent. The results showed that the removal efficiency of TN was about 65% and without any relationship to the carbon source. The TP variation along the reactor, PHA formation and content were determined by different carbon source. When acetic acid was the sole carbon source, more phosphate was released in the anaerobic phase compared to propionic acid as the carbon source and the content of PHA was mainly PHB and PHV. The amount of PHB and PHV was almost equal. PHB was depleted in the following anoxic and aerobic phase for phosphorus removal but PHV was almost constant along the reactor. When propionic acid was the sole carbon source, less phosphate was released in the anaerobic phase and the content of PHA was mainly PHV. Almost no PHB and PH2MV were formed. PHV was depleted in the following anoxic and aerobic phase for phosphate uptake. Besides, the glycogen formation, variation and amount were different when different carbon source was dosed. More glycogen was depleted and formed in anaerobic and anoxic/aerobic phase when acetic acid was used as carbon source. Compared to acetic acid, propionic acid was more suitable for biological nutrient removal in wastewater treatment systems.

Key words: wastewater treatment; biological nitrogen and phosphorus removal; acetic acid; propionic acid; carbon source; A²O process

在强化生物除磷系统(EBPR)中, 聚磷菌(PAO)在厌氧段吸收有机物——主要是短链的挥发性脂肪酸(VFAs), 储存于胞内, 形成 PHAs; 在好氧段, 储存的 PHAs 被氧化, 产生的能量用于微生物自身生长、维持并超出其生理需要过量吸收磷酸盐, 通过在好氧段排掉高含磷的污泥, 污水中的磷得以去除^[1].

为了从机制上对 EBPR 有更深入的了解, 人们运用序批试验装置, 采用不同的有机物作为碳源, 对 EBPR 中厌氧段和好氧段的代谢过程进行了大量的试验研究和数值模型模拟^[2~7]. 早期 Jun 等^[2]的研究证明, 采用不同的碳源, 厌氧段有机物消耗和放磷的

摩尔比不同, 较高的有机物负荷会对厌氧放磷造成抑制. 乙酸和丙酸是实际污水中常见的 2 种 VFA, Pijuan 等^[3]采用 SBR 反应器, 以丙酸作为碳源, 对 EBPR 过程进行了研究并对该过程采用 Matlab 编程进行了模拟, 结果发现: 丙酸作为碳源厌氧段生成的 PHA 中 PHB 占 36%, PHV 占 64%, 而采用乙酸作为

收稿日期: 2008-04-05; 修订日期: 2008-06-11

基金项目: 北京市教委科技创新平台项目(PXM2008-014204-050843); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放研究项目(QAK200802)

作者简介: 吴昌永(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水脱氮除磷及其优化控制, E-mail: hit_changyong@163.com

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

碳源的时候这 2 个值分别为 86% 和 14% .Chen 等^[4]的研究发现,提高 EBPR 进水中丙酸/乙酸的比例,短时间对除磷不利,但长时间运行能显著提高系统的除磷率.随后 Yagci 等^[5]的研究发现,和乙酸相比,丙酸是 EBPR 系统中更为合适的碳源,能够提高系统的除磷效率,提高进水丙酸的比例,厌氧段生成的 PHA 的成分主要是 PHV 和 PH2MV.Puig 等^[6]的研究发现,在 EBPR 系统中,污泥经驯化乙醇也可以作为除磷的碳源,厌氧段生成的 PHA 中主要成分是 PHV,占到 81.9%,出水几乎没有磷.刘燕等^[7]的研究表明,进水丙酸/乙酸比例及驯化影响聚磷微生物的 PHB/PHV 转化量,进而影响对磷的吸收/释放和除磷效果,磷的吸收和释放主要受 PHB 转化的影响,但磷的去除率却主要依赖于 PHV 的合成与降解.

然而,在研究除磷机制时,国内外普遍采用的是规模较小且控制严格的序批试验装置,虽然对机制及代谢过程的差异研究较为彻底,但无疑也有很大的局限性:①实际城市污水处理厂多采用连续流的工艺结构,而且在厌氧段属于兼氧环境,也不同于严格厌氧,兼氧条件下微生物的种群及代谢过程和严格厌氧条件下是否相同也不得而知;②只单纯研究

了除磷过程,在实际污水处理中脱氮和除磷往往同步进行,不同碳源对脱氮和除磷的综合影响也不太明确.

本研究采用在实际城市污水厂中最广泛采用的 A²O 工艺,以乙酸和丙酸分别作为不同的进水碳源,详细分析了进水碳源对系统脱氮除磷及代谢过程的影响,考虑到实际污水处理过程中不可能做到严格厌氧,因此对厌氧区也没进行 N₂ 吹脱等严格控制,使得本研究的结果更具有实际意义.

1 材料与方法

1.1 试验装置和运行工况

A²O 试验装置图如图 1 所示.装置用有机玻璃制成,由合建式厌氧-缺氧-好氧反应器和二沉池组成.合建式反应器有效容积为 52.5 L,反应器分为 9 个格室,前 2 个格为厌氧段,随后的 3 个格为缺氧段,剩下的 4 个格为好氧段,厌氧区、缺氧区和好氧区的体积比为 5:5:8;厌氧和缺氧区用搅拌桨提供充分的搅拌,好氧区通过固定在底端的曝气头供氧同时促进液体混合.反应器温度通过温控装置控制在 21~22℃.二沉池有效容积为 26 L.

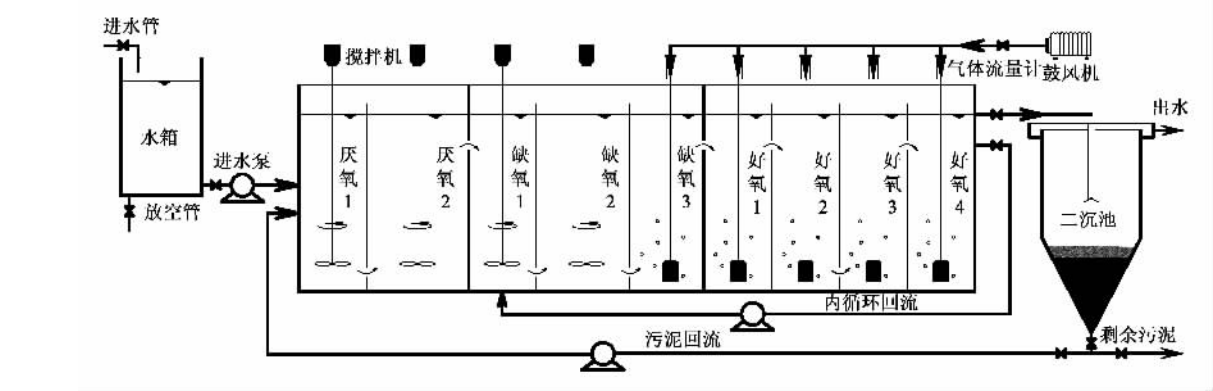


图 1 A²O 工艺装置

Fig.1 Schematic diagram of A²O process

试验进水、回流污泥和内均采用蠕动泵控制.主要运行工况为:进水量为 157.5 L/d,反应区相应 HRT 为 8 h, SRT 通过排泥控制在 15 d 左右,MLSS 在 3 500~4 000 mg/L,污泥回流比为 75%,内回流比 200%.试验所用污泥取自哈尔滨某 A/O 工艺污水处理厂,种泥脱氮效果较好.系统运行初期,采用实际污水进行培养,经过 50 d 的驯化之后,系统性能稳定,COD、NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻-P 的去除率分别稳定在 86.8%、97.5% 和 95.5% 左右.然后系统先后采用乙酸和丙酸为唯一碳源运行各 1 个月.

1.2 试验用水和分析测试方法

试验运行初期,采用取自哈尔滨工业大学二校区教工生活区的实际生活污水运行,主要水质指标平均为:COD 372.8 mg/L, NH₄⁺-N 51.4 mg/L, PO₄³⁻-P 3.86 mg/L.后期分别采用乙酸和丙酸作为碳源配水运行,采用不同碳源时进水的 COD 含量保持一致.配水的平均水质指标为:COD 243.6 mg/L, NH₄⁺-N 52.8 mg/L, PO₄³⁻-P 8.75 mg/L, C/N 约为 4.6,属于低碳氮比生活污水.除乙酸和丙酸分别作为碳源外,氮源由 NH₄Cl 提供,磷源由 KH₂PO₄ 提供,其他成分的

量为: NaHCO_3 (0.2 ~ 0.3 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.015 g/L, 同时在配水中投加微量元素浓缩液, 浓缩液的成分同文献[8]中的配方. 浓缩液向污水中的投加量为 1 mL/L.

COD、 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 、TN、 $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 、总碱度、MLSS 等的测定均采用国家环保总局颁布的方法^[9], 水样经定量滤纸过滤后测定. ORP 测定采用德国 WTW-InoLab level2 在线测定仪, pH 值和 DO 采用德国 WTW-340i 在线测定仪.

PHA 的测定参照文献[10, 11]中的方法进行并做了少许改进, 采用高纯 H_2 作为载气, 气相色谱为 Agilent 6890N, HP-5 色谱柱. 糖原的测定采用蒽酮比色法^[12].

2 结果与分析

2.1 不同碳源下 A^2O 系统的脱氮除磷特性

系统在采用实际污水驯化结束后, 先后采用乙酸和丙酸为唯一碳源废水运行各 1 个月. 图 2 和图 3 分别给出的是系统在稳定运行期间乙酸和丙酸分别作为碳源时一个典型周期系统对 TN 和 TP 的去除情况. 从图 2 可以看出, 由于进水的 COD 几乎相同, TN 的去除受进水碳源类型的影响不大, 丙酸作为碳源时 TN 去除率为 65%, 比乙酸的 63.6% 要稍高些, 但差别不大. 由于 A^2O 系统中除磷和脱氮均需要碳源, 且污水最先进入的是厌氧段, 水中的有机物将优先用于除磷反应的放磷过程, 系统处理的是 C/N 为 4.6 的低碳氮比污水, 只有极少数的外碳源能够进入缺氧段用于异养反硝化, 因此 TN 的去除率有些偏低.

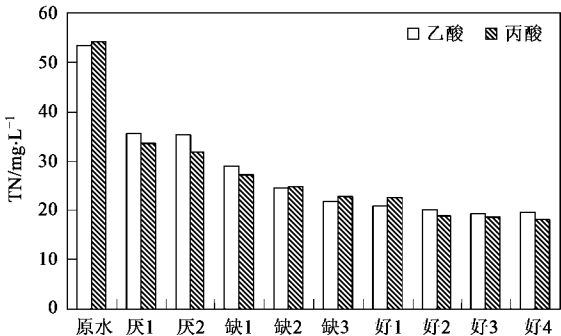


图 2 TN 的沿程变化情况

Fig.2 Variations of TN concentration along the reactor

从图 3 可以看出, 系统磷的变化受碳源种类的影响比较大. 在原水 TP 浓度差别不大的情况下, 乙酸作为碳源时厌氧末端放磷后浓度为 63.9 mg/L, 而

丙酸作为碳源时只有 46 mg/L, 同样好氧末端出水的 TP 浓度在乙酸和丙酸作为碳源时分别为 1.56 mg/L 和 0.24 mg/L.

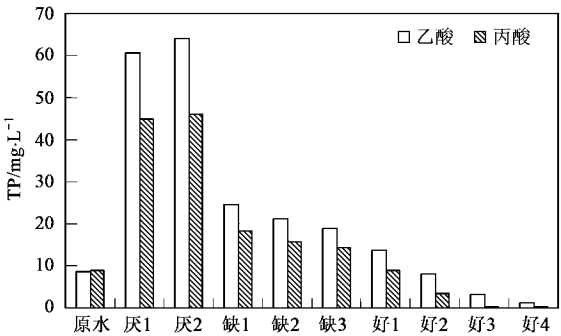


图 3 TP 的沿程变化情况

Fig.3 Variations of TP concentration along the reactor

2.2 不同碳源对污泥中 PHA 含量及成分的影响

图 4 是不同进水碳源时 PHA 的成分和含量沿程的变化情况. 可以看出, 乙酸作为进水碳源时, 厌氧段形成的 PHA 中 PHB 和 PHV 含量差不多, 但随后 PHB 的变化量较大, 对吸磷起了重要贡献, 而 PHV 尽管含量很高, 但是变化较小, 对除磷的贡献也小. 丙酸作为进水碳源时, PHA 中几乎没有 PHB 而全部是 PHV, 且 PHV 的变化较大, 对除磷起了主要贡献. 在这 2 种酸作为碳源时, PHA 中几乎没有 PH2MV.

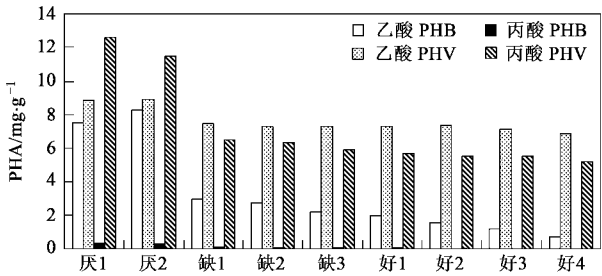


图 4 污泥中 PHA 的沿程变化情况

Fig.4 Variations of sludge PHA content along the reactor

2.3 不同碳源对污泥中糖原含量 (C/SS) 及变化的影响

图 5 是不同进水碳源时污泥中糖原浓度的变化情况. 可以看出, 乙酸废水的污泥中糖原的含量变化范围较大, 在好氧末端糖原再生后的含量为 7.00 mmol/g, 而在厌氧末端的含量仅为 2.50 mmol/g, 变化量为 4.50 mmol/g. 在同样的进水 COD 浓度下, 丙酸废水的污泥中糖原的变化较为平稳, 最高和最低含量分别为 5.86 mmol/g 和 3.13 mmol/g, 变化量为 2.73 mmol/g, 较乙酸废水要小. 这可能是由于 PHV 代谢

需要的还原力较 PHB 代谢时要小所致.

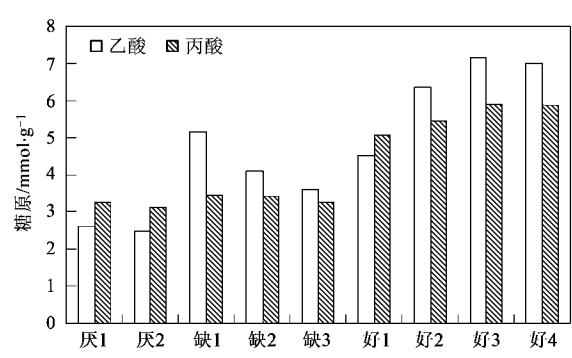


图 5 污泥中糖原的沿程变化

Fig.5 Variations of sludge glycogen content along the reactor

3 讨论

3.1 碳源类型对 TN 去除的影响

在本研究中,由于处理的是 C/N 约为 4.6 的低碳氮比污水,因此系统的 TN 去除率不是太高,出水 TN 浓度也在 18 mg/L 左右.在研究中发现,配水 COD 为 250 mg/L 左右时,系统中的有机物在厌氧段就已经完全被利用,缺氧和好氧段的 COD 几乎没有变化,稳定在 35~50 mg/L 之间,因此缺氧区的脱氮基本上属于内源脱氮,由于利用的是厌氧区聚磷菌吸收至胞内的 PHA,所以缺氧区发生的是反硝化除磷脱氮,这也和 Wang 等^[13]的研究结果一致.经物料平衡计算可得知缺氧区吸磷能占到总除磷量的 45% 左右.在进水 COD 不足的情况下,系统的 TN 去除受碳源类型的影响不大.

3.2 碳源类型对 TP 去除的影响

在乙酸和丙酸作为碳源时,运行过程中各个格室的曝气量都进行严格控制,总曝气量均维持在 280 L/h,测定好氧最后一格的 DO 浓度均在 4.0 mg/L 以上,结合图 3 中除磷特性的不同,应该不是供氧不足引起乙酸作为碳源时出水 TP 浓度偏高.虽然乙酸作为碳源时系统的放磷量和吸磷量均大于丙酸作为碳源时的情况,但丙酸作为碳源时出水 TP 浓度要小于乙酸作为碳源时,再结合图 3 和图 4 中的数据进行分析可以得出,在其他因素不受限的条件下,和 PHB 相比,PHV 在作为内碳源用于吸磷时对低浓度磷酸盐的吸收较为彻底,使得丙酸作为碳源时 TP 出水要好于乙酸为碳源时的出水.这和文献[7]中的研究结果有些类似,即磷的去除率主要依赖于 PHV 的合成与降解,但也不尽相同.

从机制上分析,应该是这 2 种酸作为碳源时系

统中的 PAO 种群发生了变化,使得在吸磷过程中,乙酸为碳源筛选的 PAO 对 PHB 的代谢较为活跃且对吸磷起主要作用,而以丙酸为碳源时筛选的 PAO 对 PHV 的代谢较为活跃,对吸磷起主要作用.限于试验条件,本试验未能进行微生物学及分子生物学方面的研究.

4 结论

(1)连续流 A²O 反应器驯化结束后,处理 C/N 为 4.6 左右的低碳氮比污水,采用乙酸和丙酸单独作为进水碳源分别运行 1 个月.碳源类型对 TN 的去除影响不大,TN 去除率均在 65% 左右.

(2)碳源类型对 TP 的沿程变化及去除影响较大,采用乙酸作为碳源时厌氧末端放磷浓度高,但出水 TP 通常在 1.2~1.5 mg/L 之间;而丙酸作为进水碳源时厌氧末端放磷浓度偏低,但出水 TP 不超过 0.5 mg/L.丙酸作为碳源时对低浓度的磷酸盐吸收较好.

(3)乙酸为碳源时厌氧末端生成的 PHA 主要为 PHB 和 PHV,且二者含量相差不大,但 PHV 的含量变化较小,PHB 在除磷代谢过程中起主要作用.丙酸作为碳源时厌氧末端生成的 PHA 主要为 PHV,几乎无 PHB,PHV 的代谢对除磷起主要作用.

(4)乙酸为碳源时污泥中糖原的含量及变化量较大,丙酸作为碳源时污泥中糖原的含量和变化小且较为平稳,PHV 代谢需要的还原力较 PHB 要小.丙酸是同步脱氮除磷系统更合适的碳源.

参考文献:

[1] Randall A A, Liu Y. Polyhydroxyalkanoates form potentially a key aspect of aerobic phosphorus uptake in enhanced biological phosphorus removal[J]. Wat Res, 2002, 36: 3473-3478.

[2] Jun H, Shin H. Substrates transformation in a biological excess phosphorus removal system[J]. Wat Res, 1997, 31(4): 893-899.

[3] Pijuan M, Saunders A M, Guisasaola A, et al. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor using propionate as the sole carbon source[J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 85(1): 56-67.

[4] Chen Y, Randall A A, McCue T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid[J]. Wat Res, 2004, 38: 27-36.

[5] Yagci N, Cokgor E U, Artan N, et al. The effect of substrate on the composition of polyhydroxyalkanoates in enhanced biological phosphorus removal[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2007, 82: 295-303.

[6] Puig S, Coma M, Monclus H, et al. Selection between alcohols and

- volatile fatty acids as external carbon sources for EBPR[J]. Wat Res, 2008, **42**: 557-566.
- [7] 刘燕, 行智强, 陈银广, 等. 聚羟基烷酸转化对强化生物除磷的影响研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1103-1106.
- [8] Saito T, Brdjanovic D, van Loosdrecht M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms[J]. Wat Res, 2004, **38**: 3760-3768.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] Li H, Chen Y, Gu G. The effect of propionic to acetic acid ratio on anaerobic-aerobic (low dissolved oxygen) biological phosphorus and nitrogen removal[J]. Bioresour Technol, 2008, **99**: 4400-4407.
- [11] Tong J, Chen Y. Enhanced Biological Phosphorus Removal Driven by Short-Chain Fatty Acids Produced from Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 7126-7130.
- [12] Jenkins D, Richard M G, Daigger G T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming [M]. (Second ed). Florida: Lewis Publishers, 1993.
- [13] Wang X L, Wang S Y, Peng Y Z. Anoxic Biological Phosphorus Uptake in A²O Process[J]. Chinese J Chem Eng, 2005, **13**(4): 516-521.