

A/ASBR 中 PHB 转化与反硝化吸磷的关系研究*

丁彩娟, 吉芳英, 高小平, 张良金, 张斌

(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:通过 COD 浓度对 A/ASBR 反硝化除磷脱氮系统的影响试验表明, 过高或过低的 COD 都不利于反硝化除磷系统的正常运行, 当 $COD = 220 \sim 300 \text{ mg/l}$ 时, 可以获得较为理想的处理效果。发现了缺氧段残存的外碳源有机物和厌氧储存的胞内碳源 PHB 对反硝化除磷过程的影响; 试验结果进一步表明以 PHB 为碳源的反硝化除磷过程中, PHB 的消耗与反硝化除磷脱氮具有良好的相关关系, 并且 $2 \text{ mg NO}_3^- - \text{N}$ 的转化可以促进 $1 \text{ mg PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的吸收。

关键词:生物除磷脱氮; A/ASBR; 反硝化除磷; PHB

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-7329(2005)03-0080-05

Study of the Correlation between the Transformation of PHB and Denitrifying Phosphorus Absorption in A/ASBR

DING Cai-juan, JI Fang-ying, GAO Xiao-ping, ZHANG Liang-jin, ZHANG Bin

(The Key Laboratory of Ministry of Education for Ecology Environment in Three Gorges Areas, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: By the study of the influence of COD concentration on denitrifying phosphorus removal of A/ASBR (anaerobic / aerobic sequence bioreactor), it was shown that the favorable treatment effect had been gained with the COD concentration between 220 and 300mg/l; the higher or lower concentration of COD was unfavorable to the work of the system. In our test, it has been confirmed that the rudimental carbon resource organism and cell depositor PHB deposited in anaerobic stage has a significant influence on the process of denitrifying phosphorous removal. The better correlation has been observed also between the consumption of PHB and denitrifying phosphorous removal when the use of cell depositors PHB as carbon resource is concerned. It indicates that the deoxidization of 2 mg nitrate may accelerate the absorption of 1 mg phosphorous.

Keywords: biological nutrient and phosphorous removal; A/ASBR; denitrifying phosphorous removal; PHB

根据传统生物除磷脱氮原理^[1,2,3], 在生物除磷脱氮中碳源有机物分别用于厌氧释磷、缺氧反硝化和异养微生物增殖, 由于反应环境的差异以及微生物的不同, 使污水中有机物尤其是低分子脂肪酸(VFA)的功效率单一: 或以 PHB 的形式作为聚磷菌 PAOs 生存的能源和碳源; 或作为电子供体促进硝态氮的反硝化。实质上, 在生物除磷系统中有一部分聚磷菌 DPB 能够以硝酸盐作为电子受体, 在氧化 PHB 获取能量的同时实现反硝化除磷^[3], 此时以 PHB 形式存在的碳源基质即提供了磷吸收的能量, 同时又以电子受体的形式促进了硝酸盐的反硝化, 做到了一碳两用, 为低碳耗生物除磷脱氮系统的研究奠定了基础。

目前, 关于反硝化同时除磷理论和工艺的研究已成为生物除磷脱氮领域的研究热点, Kerm - Jespersen(1994)的研究表明, 缺氧条件下的吸磷率、反硝化率与聚磷菌体内 PHB 的储量有关, 但它们的定

* 收稿日期: 2005-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(50278101); 重庆大学骨干教师资助课题(1-57)

作者简介: 丁彩娟(1977-), 女, 河北石家庄人, 硕士, 主要从事水污染控制理论与技术的研究。

量关系却少有研究报道,本文拟定以具有反硝化除磷功能的 A/ASBR 系统为研究对象,通过研究 COD 对反硝化除磷的影响,探讨 PHB 的转化与反硝化除磷脱氮的定量关系。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置及运行工艺

A/ASBR 反应器用圆形聚乙烯塑料制作,平均直径 24 cm、高 30 cm,有效容积 10 L。为了使活性污泥在厌氧和缺氧阶段处于悬浮状态,反应器内设置有搅拌器。SBR 系统通过微电脑定时控制器实现搅拌、沉淀的自动切换。

本研究采用间歇进水、间歇排水方式运行,充水比为 0.55~0.7,SBR 周期时间为 8 h,运行工况:厌氧 2.5 h、缺氧 4 h、沉淀排水 1.5 h,缺氧段根据研究的需要加入不同浓度的硝酸钠溶液作为反应需要的电子受体。

1.2 试验方法

本研究用传统活性污泥进行培养驯化和试验研究。培养驯化分为两个阶段,首先在 A/O(厌氧/好氧)交替变化的环境中运行促进聚磷菌的生长和积累,当出水水质稳定且磷浓度 <1 mg/l、除磷能力 >90%时,再将工艺改为 A/A(厌氧/缺氧)方式运行,以诱导反硝化聚磷菌的生长和积累。为了形成低 COD、高 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的反硝化除磷环境,此阶段采用厌氧/沉淀换水/缺氧/沉淀排水方式运行,即厌氧释磷结束后用含磷酸盐和硝酸盐、不含 COD 的人工模拟废水置换 A/ASBR 反应器厌氧释磷液,人工模拟废水磷酸盐浓度与 A/ASBR 系统厌氧释磷液浓度相当, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度 = 15~30 mg/L。污泥分阶段驯化培养过程历时 2 周,此后按照厌氧/缺氧的反硝化除磷工艺运行。

污泥的培养驯化以及 A/ASBR 反硝化除磷工艺的运行方式对比见图 1。SBR 系统启动时 MLSS = 1.8 g/L,运行过程中按照 SRT = 20 d 进行控制。

1.3 试验水质和测定方法

本研究采用校园生活污水进行试验,根据水质情况分别加入淀粉、葡萄糖、奶粉以及 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 使其接近较低浓度城市污水水质,试验水质指标见表 1。COD 用美国 HACH - COD 测定仪测试,PHB 用紫外分光光度法测试^[4],其他指标参照《水和废水分析测试分析方法》(第三版)的方法。

表 1 水质指标

水质指标	COD/mg · l ⁻¹	NH ₃ - N/mg · l ⁻¹	NO ₃ - N/mg · l ⁻¹	TP/mg · l ⁻¹	pH	温度/℃
变化范围	180~270	10~25	0~1.0	5.2~9.60	7.5~8.5	20~26

2 试验结果与讨论

2.1 COD 对 A/ASBR 系统反硝化除磷脱氮的影响

2.1.1 试验结果 在硝酸盐浓度相同的条件下,改变进水 COD 浓度对 A/ASBR 除磷脱氮的影响效果见表 2。从表 2 可以清楚地看出,进水 COD 浓度对反硝化除磷 A/ASBR 系统除磷脱氮效果产生了极大的影响。

表 2 COD 浓度对反硝化吸磷的影响

COD 浓度/ mg · l ⁻¹	厌氧结束 COD 浓度/mg · l ⁻¹	厌氧平均释 磷量/mg · l ⁻¹	出水平均磷 浓度/mg · l ⁻¹	缺氧始硝酸盐 浓度/mg · l ⁻¹	出水硝酸盐的 浓度/mg · l ⁻¹	除磷率/%	脱氮率/%	
高	>300	>150	19.87	13.21	20	0	34	98
中	220~300	40~70	16.54	3.561	20	4	78	87
低	<220	<40	10.13	7.68	20	10	24	52

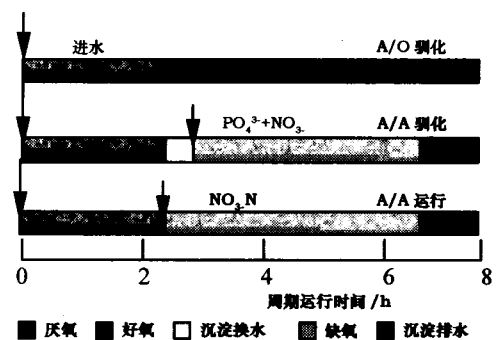


图 1 污泥培养驯化及 A/ASBR 运行方式

当进水 COD 大于 300 mg/l, 平均除磷率只有 34%, 而反硝化率却高达 98%; 当进水 COD 小于 220 mg/l, 除磷率和反硝化率都小于 50%。当 COD 浓度为介于 220 mg/l ~ 300 mg/l 范围时, 可以同时获得良好的除磷脱氮效果。

2.1.2 结果分析 进水 COD 浓度较高时, 厌氧段结束时残留的外碳源有机物浓度较高, 造成了缺氧条件下 COD 和硝酸盐同时存在的局面, 此时反硝化细菌诱导的外碳源作为电子供体的传统反硝化过程获得了竞争优势, 抑制了反硝化聚磷菌的反硝化聚磷活动, 进而造成了高 COD 浓度条件下反硝化彻底而除磷率较低的状态。

当进水 COD 浓度过低时, 残留于缺氧的外碳源和厌氧合成的内碳源 PHB 均很低, 这种情况使缺氧阶段没有足够的可利用的胞内碳源 PHB 进行反硝化吸磷, 也不可能发生外碳源反硝化, 因此, 磷酸盐和硝酸盐去除率很低, 甚至不能去除。

因此, 在反硝化除磷系统中, 只有当进水 COD 刚好能促进适量 PHB 内碳源的生成而又不残留较多外碳源时才能获得较好的反硝化除磷效果。

2.2 PHB 作为内碳源对反硝化吸磷的影响研究

2.2.1 PHB 的转化与反硝化吸磷的定量关系分析 PHB 作为碳源或能量贮存在细菌体内。其在生物除磷脱氮系统中起着至关重要的作用^[5-8]。

本研究在缺氧环境下以硝酸盐作为电子受体的反硝化吸磷的试验中, 发现胞内碳源 PHB 的变化率与缺氧段反硝化吸磷率之间具有较明显的线性关系(图 2), 并遵循:

$$\eta_p = 7.05\Delta\text{PHB} + 33.99 \quad (R^2 = 0.996)$$

$$\eta_N = 5.94\Delta\text{PHB} + 50.87 \quad (R^2 = 0.987)$$

因此, 在没有外碳源的影响的情况下, 厌氧阶段储存较多的 PHB 有利于提高反硝化吸磷系统的反硝化和除磷效率。

本试验进一步发现在反硝化除磷过程中, PHB 的消耗量与吸磷量及脱氮量之间呈典型的指数关系(见图 3), 它们之间遵循:

$$\Delta N = 4.45e^{0.25\Delta\text{PHB}} \quad (R^2 = 0.991)$$

$$\Delta P = 2.22e^{0.25\Delta\text{PHB}} \quad (R^2 = 0.981)$$

由以上两式可以看出, 缺氧段每氧化 1 mg PHB 将还原 5.71 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 同时吸收 2.85 mg $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 。

由此可看出, 在没有外碳源的反硝化吸磷系统中, 胞内碳源 PHB 的转化不仅促进了磷的吸收, 而且可作为内碳源进行反硝化脱氮, 实现了一碳两用的除磷脱氮方式, 缓解了反硝化和厌氧释磷对低分子有机物的竞争。

试验结果进一步表明, 在 PHB 充足的情况下, 消耗 2 mg 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 可以促进 1 mg $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的吸收, 从分子比的角度来看即 5 分子硝酸盐氮转化提供的能量可以促进 1 分子的磷酸盐的吸收。

2.2.2 缺氧段的外碳源对以 PHB 为碳源的反硝化除磷脱氮的影响 由于传统的反硝化过程以外碳源作为电子供体具有竞争优势。为此, 本研究对残留于缺氧段的外碳源有机物对反硝化除磷脱氮过程做了专门的研究。

试验方法: 此过程采用对比试验方法。考虑到进水浓度对反硝化除磷脱氮的影响, 在缺氧段外碳源增加的同时, 不断提高 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度, 研究外碳源和硝酸盐对反硝化除磷脱氮的影响。图 4 表明了残留于缺氧段的有机物对反硝化除磷脱氮的影响。

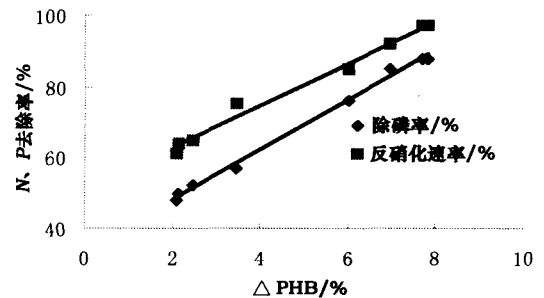


图2 缺氧段 PHB 变化与吸磷脱氮率的关系曲线

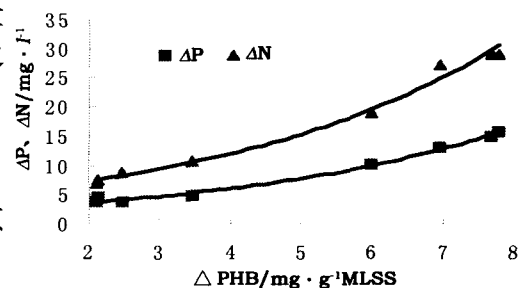


图3 缺氧段 PHB 的变化量与吸磷量和反硝化量的关系曲线

从图4看出,随着缺氧的残留有机物的增加,缺氧结束时磷酸盐浓度有增加的趋势;但是,在缺氧段残存较高的有机物的同时,提高硝酸盐的浓度,可以降低缺氧段残存的有机物对吸磷过程的影响,且可以获得较好的缺氧磷的吸收。

由此可推断,在电子供体充足的情况下,PHB和外碳源对电子供体的竞争上,具有一定的优势。

因此,在厌氧/缺氧的反硝化吸磷系统中,尽管高COD会显著影响反硝化除磷的效果,但提高硝酸盐的浓度可以降低甚至抵消有机物对吸磷的影响。

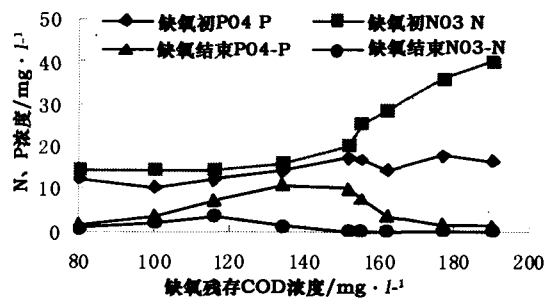


图4 缺氧段残存有机物对反硝化吸磷过程的影响

2.3 PHB和基质的转化过程与分析

2.3.1 试验结果 A/A/SBR系统基质的历时变化情况见图5、图6。

从图5和图6可以看出:

1) 在A/ASBR一个运行周期中反应过程中COD的总体趋势是不断下降的,厌氧段下降速率高于缺氧段。厌氧结束COD去除率已达到74%。

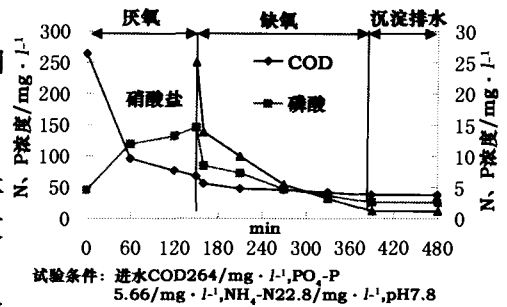


图5 A/ASBR系统基质转化历程

2) 随着厌氧/缺氧过程的交替进行,系统中的磷酸盐浓度出现厌氧增加缺氧降低的变化过程。

在试验阶段,向经历了2.5 h厌氧的反应系统加入NO₃⁻-N即形成了缺氧环境。

试验发现,缺氧初期10min内NO₃⁻-N和PO₄³⁻-P,反硝化速率和吸磷率分别达到36.84 mgPO₄³⁻-P/h和66.9 mg NO₃⁻-N/h。随后吸磷速率和反硝化速率逐渐降低,周期平均吸磷率降低到3 mgPO₄³⁻-P/L·h,远远低于A/OSBR磷吸收速率70 mg PO₄³⁻-P/gVSS·h^[9,11];周期平均反硝化速率为5.95 mg NO₃⁻-N/L·h,低于易降解碳源的反硝化速率50 mg NO₃⁻-N/L·h^[12]。

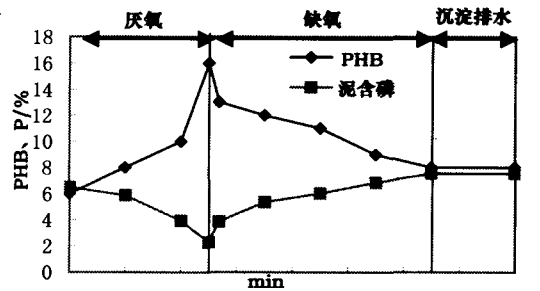


图6 A/ASBR系统泥中磷和PHB的转化过程

3) 系统活性污泥中的PHB含量厌氧增加,缺氧降低。在厌氧段和缺氧段结束时,PHB在污泥中的干重比例分别达到最大值16%和最小值7.52%。

4) 随着厌氧过程的进行,污泥中的磷含量由初期的6.47%缓慢降至结束的2.29%,下降速率为16.72 mg PO₄³⁻-P/gMLSS·h。在缺氧的过程中,伴随着磷酸盐的吸收,污泥所含的磷量开始增加,反应结束时磷的含量达到8%,说明A/ASBR系统的活性污泥经历厌氧/缺氧的交替变化后仍然具有较强的超出生理需磷量的储磷能力。

2.3.2 结果分析 试验发现投加NO₃⁻-N后的厌氧释磷系统的释磷过程立即中止,进入了吸磷的状态,而且反应初期的PO₄³⁻-P和NO₃⁻-N的转化速率10倍于后续过程。结合图3可以看出,与此同时污泥中PHB和聚磷含量也快速变化。导致这种现象的原因可以从化学渗透耦联假设得到合理的解释,因为缺乏电子接受体的厌氧污泥在合成PHB的无氧传递过程中积聚了大量电子,并由此产生了很大的膜内外质子梯度。当有电子受体即投加NO₃⁻-N后,此时和质子梯度耦联的ATP合成速率达到了最大值,聚磷菌也获得了强的跨膜输送磷的能力,污泥中的聚磷快速增加。显然,随着反应过程的进行,厌氧积聚的质子消耗殆尽,磷的吸收和NO₃⁻-N的转化就步入了正常状态,宏观上表现出吸磷速率和电子受体硝酸盐消耗速率的下降。

因此,在强化反硝化除磷的生物除磷系统中,可适当缩短缺氧的水力停留时间对反硝化除磷的关系不产生显著影响,其内含的工程意义重大。

3 结论

1) 在反硝化除磷系统中,污水 COD 较高时,使缺氧段的外碳源 COD 增加,而污水 COD 浓度较低时,厌氧储存的胞内碳源 PHB 较少,这两种情况,都影响了反硝化除磷系统的正常运行。在本试验条件下,进水 COD = 220 ~ 300mg/l 时,可以获得良好的反硝化除磷脱氮效果。

2) 增加缺氧段的硝酸盐浓度可以改善高 COD 进水对反硝化除磷的影响。

3) 在缺乏外碳源的情况下,胞内聚合物 PHB 的消耗与氮磷的去除之间具有良好的相关关系。

4) 以 PHB 作为胞内碳源的缺氧转化可以促进磷吸收和氮的转化,每转化 2 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 可以促进 1 mg $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的吸收。

参考文献:

- [1] Carucci A, Kuhni M. Microbial competition for the organic substrates and its impact on EBPR system under conditions of changing carbon feed[J]. Water Science and technology, 1997, 36(12): 19 - 27.
- [2] 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.
- [3] Kuba T. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two - sludge system[J]. Water Res 1996, 30(7): 1 702 - 1 710.
- [4] Jian Y, Jianping W. Metabolic flux modeling of detoxification of acetic acid by *Ralstonia eutropha* at slightly alkaline pH levels[J]. Biotech Bioeng, 2001, 73: 458 ~ 464.
- [5] 邓荣森, 郎健, 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.
- [6] Barnard J. L. Cut Phosphorus and Nitrogen without chemicals remove[J]. Water and Wastes Eng. , 1974, 11(7): 33 - 36.
- [7] Fukase, T. , Shibata, M. , Miyaji, Y. Studies on the mechanism of biological phosphorous removal[J]. Water Pollut. Res. 1982, 5, 309 - 317.
- [8] Levin, G. V. , J. Shapiro. Metabolic uptake of phosphorous by wastewater organism[M]. JWPCF, 1965, 37: 800.
- [9] Hao X. D. Contribution of P - Bacteria in BNR processes to overall effects on the environment[J]. Water Sci and Techno, 2001, 44(1): 67 - 76.
- [10] W. J. Ng, S. L. Ong, J. Y. Hu. Denitrifying phosphorus removal by anaerobic/anoxic sequencing batch reactor[J]. Water Science and Technolog, 2001, 44(1): 187 - 194.
- [11] Wachtmeister A, Kuba T, A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge[J]. Water Res 1997, 31(3): 471 - 478.
- [12] Kuba T. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two - sludge system[J]. Water Res 1996, 30(7): 1 702 - 1 710.