

吸磷过程中电子受体峰值浓度探讨

彭赵旭¹, 彭永臻^{1,2}, 刘旭亮¹, 于振波¹, 柴同志¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨, 150090;

2. 北京工业大学 环境与能源学院, 北京 100022)

摘要:为了探讨 NO_3^- -N 和 DO 分别作为吸磷过程电子受体时的峰值浓度, 采用序批式间歇反应器 (SBR) 进行静态平行试验, 在按照厌氧/好氧方式运行的 EBPR 系统中, 分别考察了在 NO_3^- -N 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时以及曝气量为 $16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $28 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下的吸磷过程。结果表明, 在内碳源充足的情况下, 决定吸磷速率快慢的主要因素不是电子受体的浓度, 而是能否及时地向系统中提供足够的电子受体。与 DO 相比, NO_3^- -N 作为吸磷过程电子受体时的效率偏低, 且被反硝化掉的 NO_3^- -N 量与被吸收的 PO_4^{3-} -P 量近似成正比。这说明采用厌氧/好氧方式运行的 EBPR 系统中也存在反硝化除磷菌, 计算发现其占总聚磷菌的比例为 17.70%。利用 pH 变化曲线作为吸磷过程的控制手段实用性不大, 以 NO_3^- -N 和 DO 作为吸磷过程电子受体的峰值浓度分别为 $50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词:电子受体;溶解氧;吸磷速率; pH

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2011)04-0162-05

Analysis of Peak Concentrations of Electron Acceptor During Phosphorus Uptaken Process

PENG Zhao-xu¹, PENG Yong-zhen^{1,2}, LIU Xu-liang¹, YU Zhen-bo¹, CHAI Tong-zhi¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, P. R. China; 2. College of Environment and Energy Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100022, P. R. China)

Abstract: In order to investigate the peak concentrations when NO_3^- -N and DO are regarded respectively as electron acceptors during phosphorus uptaken process, sequencing batch reactors (SBRs) are used to do parallel experiments. In an enhanced biological phosphorus removal (EBPR) system operated as anaerobic/aerobic mode, phosphorus uptaken processes were investigated when NO_3^- -N concentration is $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and aeration rate is $16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $28 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively. The results show that, when internal carbon source is sufficient, the key factor to determine phosphorus uptaken rate is not the electron acceptor concentration, but whether sufficient electron acceptor can be supplied to the system timely. Compared with DO, NO_3^- -N is a less efficient electron acceptor. Meanwhile, the amount of NO_3^- -N denitrified and the amount of PO_4^{3-} -P uptaken show a linear relationship, which means that the denitrification and phosphorus removal bacterias can exist in EBPR operated as anaerobic/aerobic mode, and the calculation shows that its proportion can reach up to 17.70% in the total phosphorus accumulating organisms (PAOs). It is less practical to use pH variation curves as a strategy to control phosphorus uptaken process. The peak concentrations of NO_3^- -N and DO as electron acceptor during phosphorus uptaken process are $50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

Key words: electron acceptor; dissolved oxygen; phosphorus uptaken rate; pH

收稿日期: 2010-12-15

基金项目: 国家“十一·五”重大科技专项课题(2008ZX07317-007; 2008ZX07209-003)

作者简介: 彭赵旭(1983-), 男, 博士生, 主要从事污水脱氮除磷技术研究, (E-mail) pyz@bjut.edu.cn.

强化生物除磷工艺(EBPR)是一种经济且广泛应用的除磷方法。它的主要机理是厌氧段聚磷菌(PAOs)吸收挥发性脂肪酸(VFAs)作为电子供体合成聚 β -羟基丁酸盐(PHB),同时水解体内的多聚磷酸盐和糖原为该过程提供能量和还原力,在后续存在电子受体的情况下,PAOs氧化PHB合成糖原,同时为吸磷过程提供能量^[1]。20世纪80年代以前,人们普遍认为只有氧可作为吸磷过程的电子受体。随着研究的不断进行,逐渐发现硝酸盐和亚硝酸盐也可作为电子受体,并在此基础上建立了一系列生化反应除磷模型^[2-4],大大地深化了人们对生物除磷的认识。一般来说,在厌氧放磷充分的情况下,好(缺)氧吸磷速率随着电子受体浓度的升高而升高^[5],那么是否存在这样一个峰值浓度,当电子受体浓度位于该值时,吸磷速率达到最大,进一步增加电子受体浓度也不会提高吸磷速率。目前关于这方面的研究还鲜有报道,本试验就从DO和NO₃⁻-N出发,探讨吸磷过程中电子受体峰值浓度存在的可能性。

1 实验材料和方法

1.1 试验用水来源和水质

为便于分析机理,试验采用人工配水。每升水中加入0.66 g CH₃COONa·3H₂O,0.17 g NH₄Cl,0.06 g KH₂PO₄,0.38 g NaHCO₃,0.04 g CaCl₂·2H₂O,0.08 g MgSO₄和0.3 mL营养液。每升营养液由1.50 g FeCl₃·6H₂O,0.15 g H₃BO₃,0.03 g CuSO₄·5H₂O,0.18 g KI,0.12 g MnCl₂·4H₂O,0.06 g Na₂MoO₄·2H₂O,0.12 g ZnSO₄·7H₂O,0.15 g CoCl₂·6H₂O和10 g of EDTA组成^[6]。主要水质成分及其浓度如表1所示。

表1 废水水质

水质参数	COD	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ -P	碱度 (CaCO ₃ 计)
浓度值/(mg·L ⁻¹)	326.9	43.7	12.9	400

1.2 试验装置和方法

SBR反应器由有机玻璃制成,高为700 mm,直径为200 mm,总有效容积为12 L。在反应器壁的垂直方向设置一排间隔为10 cm的取样口,用于取样和排水。底部设有放空管,用于放空和排泥。以曝气砂头作为微孔曝气器,由转子流量计调节曝气量,温度由温控棒控制在22±0.5℃(图1)。试验用泥取自哈尔滨文昌污水处理厂。取来后驯化除磷

性能,其运行方式为瞬时进水(3 L),厌氧搅拌(0.5 h),好氧曝气(2 h),静止沉淀(1 h),滗水排放和闲置待机。每天运行3周期,每周曝气末段排放一定体积的泥水混合液,维持混合液悬浮固体浓度(MLSS)在3 600~4 000 mg·L⁻¹。当系统除磷表现稳定时(以厌氧释磷量和好氧吸磷量作为判断标准),开始进行吸磷静态试验。其方法如下:仍按上述方式运行,不同的是延长厌氧时间至1 h以保证充分放磷,厌氧结束后停止搅拌,让污泥静沉。测定此时混合液中PO₄³⁻-P的浓度,之后从放空阀中将污泥全部排出,进行洗泥(将沉后污泥倒入一个25 L的盛满自来水的容器中,搅拌使其完全混合,之后静沉,沉后排除上清液),重复3次。洗后将污泥平均分配到3个SBR中,加入配置污水(此时不加CH₃COONa·3H₂O, NH₄Cl和KH₂PO₄)至5 L。投加KH₂PO₄使混合液中PO₄³⁻-P浓度与厌氧结束时相同。之后向3个SBR中分别投加不同浓度的电子受体进行吸磷试验。试验结束后,将所有污泥都倒入原来的SBR中,继续按照驯化除磷性能的方式运行,以备下次静态试验。

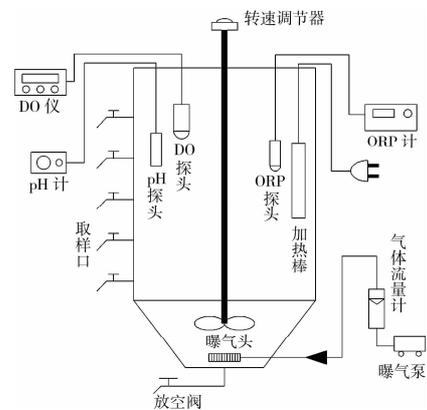


图1 试验装置

1.3 电子受体浓度的确定

为了简化试验,笔者查阅了前人相关的研究成果。王亚宜等研究发现,在NO₃⁻-N浓度位于5~40 mg·L⁻¹时,吸磷速率随着NO₃⁻-N浓度的升高而升高^[7]。李捷等将NO₃⁻-N浓度提升到了55 mg·L⁻¹,吸磷速率仍在增加^[8]。李勇智等考察了浓度为30 mg·L⁻¹,45 mg·L⁻¹和60 mg·L⁻¹NO₃⁻-N作为电子受体的吸磷情况,发现吸磷速率逐渐增加,但是增幅减缓^[5]。综上所述,笔者采用50 mg·L⁻¹作为下限值,制定了NO₃⁻-N浓度分别为50 mg·L⁻¹、75 mg·L⁻¹和100 mg·L⁻¹的静态平行试验。而关于DO浓度与吸磷速率关系的研究报道还不多

见,考虑到吸磷过程主要发生在好氧期的前半段,此时 DO 浓度还不是很高,因此制定了曝气量分别为 $16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $28 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的静态平行试验,这样可以确保在本试验条件下好氧期各 SBR 中的 DO 浓度位于 $0.2 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 检测分析项目

COD、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 和 MLSS 等均采用国家标准方法测定^[9]。水样经过孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 滤纸过滤后迅速放到 4°C 冰箱内保存,并在 3h 内测定;DO 和 pH 用 WTW 340i 溶解氧仪在线检测。

2 结果与讨论

2.1 NO_3^--N 浓度对吸磷速率的影响

由于在缺氧吸磷静态试验加入的配水中不含 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,因此反硝化吸磷过程所消耗的碳源全部由厌氧段贮存的内碳源提供,其吸磷曲线如图 2 所示。从图中可见,吸磷过程主要发生在缺氧段的前 30 min,此时 PHB 等内碳源贮存较为充分,之后趋于减弱。对前 30 min 的吸磷曲线进行线性拟合,结果发现在初始 NO_3^--N 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下,曲线斜率分别为 0.23、0.25 和 0.27(图 2),而整个缺氧过程的总吸磷量分别为 56.32 mg 、 60.67 mg 和 64.89 mg 。与此同时,考察了 NO_3^--N 的变化情况。和吸磷过程相似,反硝化也主要发生在缺氧段的前 30 min。反硝化过程产生碱度,伴随着 NO_3^--N 的减少,混合液 pH 逐渐上升,在 30 min 之后趋于稳定(图 3)。计算发现,缺氧段前 30 min 各反应器的平均 NO_3^--N 反硝化速率分别为 $2.36 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $2.67 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2.80 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 。与初始吸磷量近似成线性关系,这说明存在着反硝化吸磷现象。需要注意的是,本试验在驯化污泥除磷活性时采用厌氧/好氧的运行模式,并没有刻意设置缺氧段,但在缺氧静态试验中仍然出现了明显的吸磷现象,这说明反硝化聚磷菌在 EBPR 系统中是普遍存在的^[10]。另外,在整个缺氧反硝化过程中,未出现明显的 NO_2^--N 积累,其最高浓度也不过 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考虑到 NO_3^--N 的反硝化过程分为 $\text{NO}_3^--\text{N} \rightarrow \text{NO}_2^--\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N} \rightarrow \text{N}_2$ 两步。这说明在电子供体相同的条件下, $\text{NO}_2^--\text{N} \rightarrow \text{N}_2$ 的反硝化速率要比 $\text{NO}_3^--\text{N} \rightarrow \text{NO}_2^--\text{N}$ 的反硝化速率快^[11]。

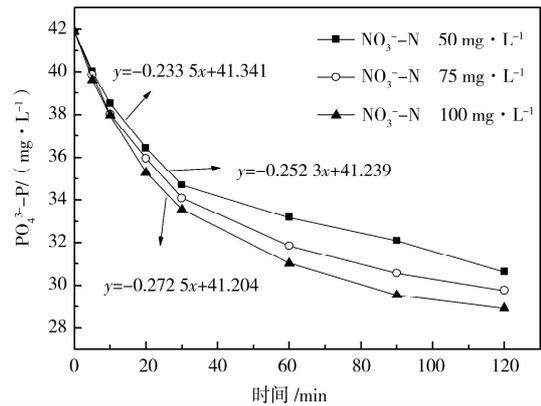


图 2 不同 NO_3^--N 浓度作为电子受体情况下的吸磷曲线

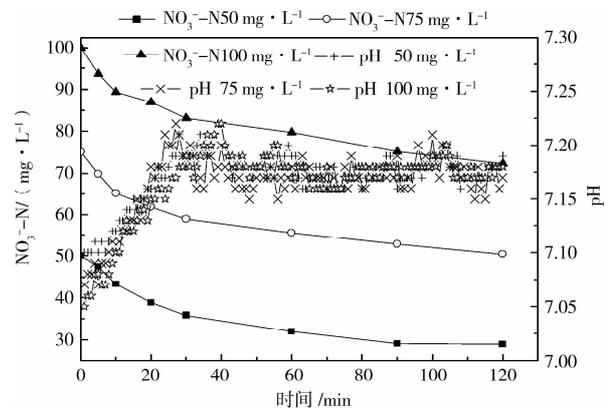


图 3 不同 NO_3^--N 浓度作为电子受体时的反硝化和 pH 曲线

从以上分析可见,虽然试验中的 NO_3^--N 浓度从 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,但是吸磷表现并没有很大的差别。事实上,整个缺氧段的吸磷总量分别为 $56.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $60.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $64.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,升高幅度不再明显。由此可见, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 完全可以作为吸磷过程中以 NO_3^--N 为电子受体时的峰值浓度。

2.2 DO 浓度对吸磷速率的影响

缺氧吸磷静态试验中各 SBR 的 NO_3^--N 浓度差异很大,但是吸磷曲线却极为相似。与之形成鲜明对比的是,好氧吸磷静态试验中各 SBR 的 DO 浓度差异并不显著,但是吸磷曲线却变化明显(图 4、5)。分析发现,在曝气量为 $16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $28 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的情况下,整个好氧段的平均 DO 浓度分别为 $0.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与缺氧吸磷静态试验相似,好氧段初期聚磷菌体内的 PHB 等内碳源贮存充分,吸磷过程也主要发生在这一时段(本试验为 60 min)。此期间各反应器的 DO 浓度差距更为微小,分别为 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。进一步分析发现,当好

氧段平均 DO 浓度从 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸磷量出现大幅度提升,而当平均 DO 浓度从 $0.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸磷量增幅却几乎为零。整个好氧段 3 个 SBR 中的总吸磷量分别为 161.11 mg、203.44 mg 和 208.37 mg。这说明当 DO 作为吸磷过程的电子受体时,其大小并不是决定好氧吸磷速率的重要因素,重要的是能否及时向水中提供足够的 O_2 供吸磷过程利用。本试验发现,当 DO 浓度为 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时吸磷过程即可顺利进行。与缺氧吸磷过程相似,在好氧吸磷过程中,pH 也是先小幅上升,之后趋于稳定。这是因为在中性略偏碱条件下,磷主要是以弱酸 H_2PO_4^- 的形式被吸收的^[12]。并且好氧配水中没有投加 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,所以不会因发生硝化反应而消耗碱度。

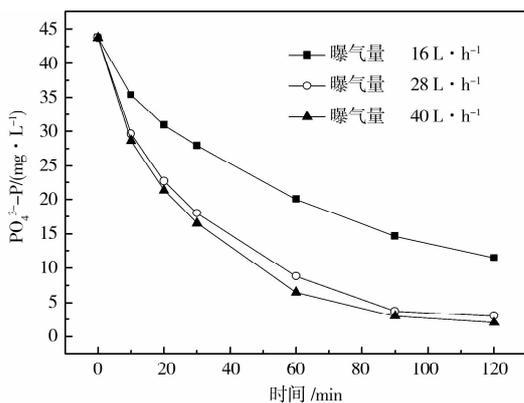


图4 不同曝气量下的吸磷曲线

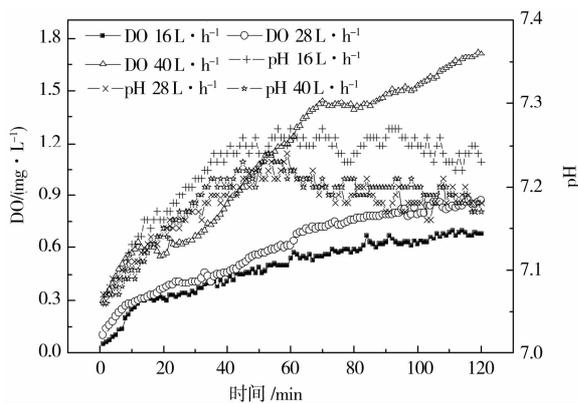


图5 不同曝气量下的 DO 和 pH 曲线

2.3 讨论

通过以上的分析,我们可以得到以下启示。在聚磷菌内碳源贮量充足的情况下,决定吸磷速率快慢的主要因素不是电子受体的浓度,而是是否有足够的电子受体及时地传递到聚磷菌表面供其利用。

事实上,由于污泥絮体有一定的厚度,阻碍了电子受体被絮体内部聚磷菌利用的过程,而宏观电子受体浓度决定了它向聚磷菌表面的传递速率。因此,有必要建立电子受体在聚磷菌表面的利用速率与传递速率之间定量关系的模型。目前关于这方面的建模还未见报道,有待于今后进一步的研究。从 2.2 的分析中可见,当制定的曝气量合理时,既能保证吸磷过程的顺利进行,又能防止多余供氧,节省曝气能耗。那么,当以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作电子受体时,如能做到连续及时地向系统中提供 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,应可以充分发挥缺氧吸磷的能力。换句话说,反硝化除磷更适合在连续流系统中应用。实际上,目前这方面已经有不少专家进行了研究。Peng 等发现在厌氧/缺氧/好氧 (A^2O) 工艺中,缺氧吸磷量可占总吸磷量的 69%^[13],他们为了强化 A^2O 工艺中反硝化除磷的能力,采用增加好氧末段 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 回流的方法,达到了良好的效果^[14]。另外,Wachtmeister 等在利用 SBR 驯化反硝化除磷菌时,就采用在缺氧段将高浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 连续注入系统内的方式^[15]。在驯化污泥除磷活性期间,除初始接种和静态试验后再驯化之外,其它时期厌氧末混合液中的 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度一直稳定维持在 $40.00 \sim 40.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且在后续的好氧段可基本被完全吸收,这说明试验期间污泥状态稳定。按照 Wachtmeister 等提出的反硝化除磷菌比例的鉴定方法,计算得出反硝化聚磷菌占总聚磷菌的比例为 17.70%。由于条件所限,本试验没有进行污泥内碳源和微生物方面的检测,这有待于以后进一步的研究。

3 结论

初步研究了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 DO 分别作为吸磷过程电子受体的峰值浓度,得到以下主要结论。

1) 采用厌氧/好氧方式运行的 EBPR 系统也存在明显的反硝化除磷能力,且反硝化聚磷菌占总聚磷菌的比例为 17.70%。

2) 在内碳源充足的情况下,决定吸磷速率快慢的主要因素不是电子受体的浓度,而是是否有足够的电子受体及时传递到聚磷菌表面供其利用。

3) 在本试验条件下, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 DO 作为吸磷过程电子受体的峰值浓度分别为 $50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] OEHMEN A, VIVES M T, LU H B, et al. The effect of pH on the competition between polyphosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms [J]. *Water Research*, 2005, 39(15): 3727-3737.
- [2] HENZE M, GUJER W, MINO, et al. Activated sludge model NO. 2D, ASM2D[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39(1): 165-182.
- [3] MURNLEITNER E, KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 54(5): 434-450.
- [4] KUBA T, MU MURNLEITNER E, KUBA T, et al. A metabolic model for biological removal by denitrifying organisms[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996, 52(6): 685-695.
- [5] 李勇智, 彭永臻, 张艳萍, 等. 硝酸盐浓度及投加方式对反硝化除磷的影响[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(6): 323-325.
- LI Y Z, PENG Y Z, ZHANG Y P, et al. Effect of nitrate on denitrifying dephosphatation [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2003, 25(6): 323-325.
- [6] SMOLDERS G J F, VAN DE M J, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process [J]. *Biotechnology Bioengineering*, 1994, 44(7): 837-848.
- [7] 王亚宜, 彭永臻, 王淑莹, 等. 碳源和硝态氮浓度对反硝化聚磷的影响及 ORP 的变化规律[J]. *环境科学*, 2004, 25(4): 54-58.
- WANG Y Y, PENG Y Z, WANG S Y, et al. Effect of carbon source and nitrate concentration on denitrifying dephosphorus removal and variation of ORP [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(4): 54-58.
- [8] 李捷, 熊必永, 张杰. 电子受体对厌氧/好氧反应器聚磷菌吸磷的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37(5): 619-622.
- LI J, XIONG B Y, ZHANG J. Effects of different types of electron acceptors on phosphate uptake in anaerobic-aerobic process [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005, 37(5): 619-622.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] BARKER P S, DOLD P L. Denitrification behaviour in biological excess phosphorus removal activated sludge systems[J]. *Water Research*, 1996, 30(4): 769-780.
- [11] 王爱杰, 吴丽红, 任南琪, 等. 亚硝酸盐为电子受体反硝化除磷工艺的可行性[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(5): 515-518.
- WANG A J, WU L H, REN N Q, et al. Feasibility of denitrifying phosphorus removal technique using nitrite as electron acceptor [J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(5): 515-518.
- [12] MARCELINO M, GUIASOLA A, ANTONIO B J. Experimental assessment and modeling of the proton production linked to phosphorus release and uptake in EBPR systems[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2431-2440.
- [13] PENG Y Z, WANG X L, LI B K. Anoxic biological phosphorus uptake and the effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in the A²O process [J]. *Desalination*, 2006, 189(1-3): 155-164.
- [14] PENG Y Z, WANG X L, WU W M, et al. Optimisation of anaerobic/anoxic/oxic process to improve performance and reduce operating costs [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81(8): 1391-1397.
- [15] WACHTMEISTER A, KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge [J]. *Water Research*, 1997, 31(3): 471-478.

(编辑 王秀玲)