

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2013.02.006

F/M 对活性污泥胞内贮存物及脱氮除磷性能的影响

方芳^{1,2}, 鲍晓静¹, 江慧¹, 操家顺^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点试验室, 江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

摘要:为研究污泥负荷(F/M)和碳源类型对活性污泥胞内贮存物的形成、转化及反应器脱氮、除磷性能的影响,在碳源分别为乙酸钠、葡萄糖和模拟生活污水条件下通过间歇试验研究 F/M 分别为 0.46 g/(g·d)和 0.36 g/(g·d)(以单位质量污泥计)时,胞内贮存物聚羟基烷酸酯(PHA)和糖原的含量变化以及反应器系统的脱氮、除磷性能。试验结果表明:不同碳源反应器中胞内贮存物含量的变化以及系统的脱氮、除磷性能存在较大差异,以乙酸钠和模拟生活污水为碳源时,活性污泥胞内最高 PHA 质量比分别为 90.5 mg/g 和 47.3 mg/g(以单位质量挥发性污泥计),高于葡萄糖为碳源时的含量;F/M 为 0.46 g/(g·d)时,胞内贮存物的含量高于 F/M 为 0.36 g/(g·d)时的含量,且系统的脱氮、除磷效果较好。

关键词:污泥负荷;胞内贮存物;聚羟基烷酸脂(PHA);糖原;脱氮、除磷性能

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2013)02-0125-05

Influence of F/M on intracellular storage, and nitrogen and phosphorus removal in activated sludge

FANG Fang^{1,2}, BAO Xiaojing¹, JIANG Hui¹, CAO Jiashun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To investigate the influence of sludge load (F/M) and type of carbon source on the formation and transformation of intracellular storage and nitrogen and phosphorus removal, the variation of polyhydroxyalkanoate (PHA), glycogen content, and nitrogen and phosphorus removal were studied under the conditions of F/M being 0.46 and 0.36 g/(g·d), with the carbon source being sodium acetate and glucose, by simulating synthetic domestic wastewater through batch experiments. The results show that different carbon sources had discrepant influences on intracellular storage variation and nitrogen and phosphorus removal efficiency. The PHA content of 90.5 and 47.3 mg/g, with sodium acetate and synthetic domestic wastewater as carbon sources, was higher than that with glucose. Furthermore, a high intracellular storage content and effective nitrogen and phosphorus removal were achieved as F/M reached 0.46 g/(g·d), compared with when F/M was 0.36 g/(g·d).

Key words: F/M; intracellular storage; polyhydroxyalkanoates (PHA); glycogen; nitrogen and phosphorus removal

活性污泥胞内贮存物是微生物受到某种基本营养成分浓度限制而碳源过量时合成并累积的胞内高聚物,是微生物细胞的碳源和能源贮存物质。胞内贮存物主要包括聚羟基烷酸酯(PHA)、糖原等^[1],其与活性污泥系统的脱氮、除磷性能有着密切的关系。研究表明,PHA 可以作为反硝化细菌的碳源用于反硝化脱氮^[2],且细胞内 PHA 含量越高,系统对总氮的去除效果越好^[3-4]。在生物除磷过程中,胞内贮存物在聚磷菌体内也充当了十分重要的角色^[5]。聚磷菌在厌氧条件下可以吸收挥发性脂肪酸,将其运输到细胞内同化成

PHA,并在以硝酸盐或者氧气为电子受体的条件下利用聚磷菌在厌氧段合成的PHA在过量吸磷的同时合成糖原,实现生物除磷过程。

污泥负荷(F/M)是污水有机生物去除工艺设计和操作管理的重要指标,对污泥系统的脱氮、除磷性能具有重要影响。F/M和碳源类型会影响厌氧段污泥胞内贮存物PHA的含量,而PHA含量与厌氧—缺氧—好氧系统中脱氮、除磷性能密切相关,但是PHA含量如何影响系统脱氮、除磷的性能仍然不明^[6-9]。

因此,笔者拟采用3个厌氧—缺氧—好氧运行的序批式反应器(SBR),研究不同碳源类型条件下F/M对活性污泥胞内贮存物的形成、转化以及反应器脱氮、除磷性能的影响,并建立胞内贮存物与脱氮、除磷性能之间的内在联系,为提高反应器脱氮、除磷效率,降低能耗提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 反应器

试验采用3套相同的SBR反应器,其有效容积均为2.6 L。SBR反应器均采用厌氧—缺氧—好氧的方式运行,运行周期为6 h:包括进水10 min,厌氧90 min,硝酸盐进水5 min,缺氧90 min,好氧120 min,沉淀40 min,排水5 min。每个周期末排水1.3 L,反应器水力停留时间为12 h,污泥年龄控制在10 d左右。

接种污泥取自南京市城东污水处理厂二次沉淀池,接种污泥初始混合液悬浮固体质量浓度(MLSS)约为4 000 mg/L。

1.2 废水组成

3个反应器分别以乙酸钠(SBR1)、葡萄糖(SBR2)和模拟生活污水(SBR3)为碳源,其中模拟生活污水中含有葡萄糖(22.3%)、乙酸钠(30.6%)、可溶性淀粉(21.0%)、蛋白胨(20.8%)、牛肉膏(5.3%);按照不同质量浓度投加NH₄Cl和KH₂PO₄以提供氮和磷元素。3个反应器采用相同的常量元素和微量元素(每升配水中加入0.6 mL微量元素)^[10]。

1.3 试验设计

研究^[7]表明,当F/M≥0.46 g/(g·d)时系统脱氮、除磷的效果较好,而当F/M<0.4 g/(g·d)时脱氮、除磷效果变差。因此本文采用间歇试验研究F/M分别为0.46 g/(g·d)和0.36 g/(g·d)(进水ρ(COD)分别为500 mg/L和400 mg/L)时,即污泥在底物充足和相对不足情况下,活性污泥胞内贮存物和脱氮、除磷性能的变化。试验过程中ρ(COD):ρ(N):ρ(P)为100:5:1,缺氧段硝酸盐质量浓度为25 mg/L。

1.4 分析方法

COD、MLSS、磷酸盐、氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐的质量浓度根据标准方法测定^[11]。葡萄糖(C₆H₁₂O₆)质量浓度采用蒽酮试剂法检测^[12],PHA含量采用GC9790型气相色谱仪(30 m×0.32 mm×0.25 μm HP-5型色谱柱)进行检测^[13],糖原含量采用液相色谱法检测^[14]。

2 结果与讨论

间歇试验前,在进水ρ(COD)分别为400 mg/L和500 mg/L条件下对3个反应器脱氮、除磷效果进行长期监测。结果表明,当进水ρ(COD)=500 mg/L时,反应器中碳源充足,3个反应器的脱氮、除磷效果均较好;而当进水ρ(COD)=400 mg/L时,3个反应器中均存在碳源不足现象,脱氮、除磷效果受到影响。3个反应器稳定运行时,取活性污泥进行间歇试验,分别对碳源充足(即F/M较高时)和碳源不足(即F/M较低时)情况下,胞内贮存物的形成、转化过程以及脱氮、除磷过程进行分析。

2.1 高F/M对活性污泥胞内贮存物和脱氮、除磷性能的影响

2.1.1 胞内贮存物的变化

图1为F/M为0.46 g/(g·d)时,不同碳源条件下PHA和糖原含量的变化以及厌氧段碳源的消耗情况。以乙酸钠为碳源时(SBR1),厌氧段乙酸钠和糖原的降解速率分别为4.137 mg/(L·min)和0.451 mg/(g·min)(以单位质量挥发性污泥计),PHA的合成速率为0.143 mg/(g·min)。厌氧段结束时反应器中有108 mg/L乙酸钠进入缺氧段,使缺氧段初期PHA含量仍增加,最大PHA质量比为90.5 mg/g。这说明在外部存在碳源时微生物在缺氧条件下也能合成PHA^[15]。在好氧段,当外部碳源被完全消耗时,PHA被降解,其降解速率为0.216 mg/(g·min),而此时糖原的合成速率为0.754 mg/(g·min)。

以葡萄糖为碳源时(SBR2),当葡萄糖加入后其质量浓度迅速从 441.9 mg/L 降至 25.1 mg/L,这与 Dircks 等^[16]的报道一致。此时 PHA 的最大质量比仅为 19.4 mg/g,而糖原的质量比高达 181.3 mg/g。由于微生物对单分子糖类物质的代谢比较复杂,可能会被转化为其他化合物,如海藻糖、乙酸、丙酸或乳酸等^[17-18],因此周期内 PHA 和糖原含量的变化没有规律性。

当以模拟生活污水为碳源时(SBR3),糖原和 PHA 的含量变化过程与 SBR1 类似,PHA 的合成速率为 0.303 mg/(g·min),糖原降解速率为 0.268 mg/(g·min),但 PHA 质量比最高仅为 47.3 mg/g。虽然厌氧段末期反应器中进水有机物质量浓度仍有 138 mg/L 未被消耗,但 PHA 的含量并未增加,这是因为混合碳源中能够合成 PHA 的部分已被全部消耗,剩下的底物难以合成 PHA。好氧段 PHA 的降解速率为 0.121 mg/(g·min),糖原的合成速率为 0.362 mg/(g·min),均低于以乙酸钠为碳源时的降解和合成速率(SBR1)。

2.1.2 脱氮、除磷性能的变化

表 1 为 F/M 为 0.46 g/(g·d) 时,3 个反应器的脱氮、除磷效果。SBR1 中污泥的反硝化速率最快,而 SBR2 中污泥的反硝化速率最小且在缺氧段末端仍有少量亚硝态氮存在。SBR1 中污泥的厌氧释磷速率和好氧吸磷速率均高于 SBR2,而 SBR3 中的反硝化速率、厌氧释磷速率和好氧吸磷速率均处于两者之间。SBR1 中的 PHA 含量高,使系统对氮的去除效果好^[3]。此外,SBR1 中挥发性有机酸成分高,使 SBR1 中厌氧释磷和好氧吸磷速率均高于 SBR2^[19]。

表 1 F/M 为 0.46 g/(g·d) 时 3 个反应器的脱氮、除磷效果

Table 1 Nitrogen and phosphate removal when F/M was 0.46 g/(g·d)

碳源类型	反硝化速率/ (mg·(g·min) ⁻¹)	厌氧释磷速率/ (mg·(g·min) ⁻¹)	最大释磷量/ (mg·L ⁻¹)	好氧吸磷速率/ (mg·(g·min) ⁻¹)	出水 PO ₄ ³⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
乙酸钠(SBR1)	0.276	0.087	28.2	0.087	0.54
葡萄糖(SBR2)	0.099	0.013	4.9	0.012	0.48
模拟生活污水(SBR3)	0.223	0.064	14.0	0.043	0.56

2.2 低 F/M 对活性污泥胞内贮存物及脱氮、除磷性能影响

2.2.1 胞内贮存物的变化

图 2 为 F/M 为 0.36 g/(g·d) 时,不同碳源条件下胞内贮存物 PHA 和糖原含量的变化以及厌氧段碳源的消耗情况。

以乙酸钠为碳源时(SBR1),厌氧段糖原的降解速率为 0.541 mg/(g·min),PHA 的合成速率为 0.754 mg/(g·min),最大 PHA 含量为 80.1 mg/g。缺氧段初期外碳源基本被消耗(COD 质量浓度仅为 32 mg/L),此时,PHA 被快速降解用于脱氮、除磷,其降解速率为 0.514 mg/(g·min)。由于缺氧段 PHA 被大量消耗,好氧段 PHA 含量较少,其降解速率仅为 0.151 mg/(g·min),而糖原的合成速率为 0.359 mg/(g·min)。

以葡萄糖为碳源时(SBR2),葡萄糖被快速消耗,PHA 的最高质量比仅为 18.3 mg/g,糖原的最高质量比可达 106 mg/g。

以模拟生活污水为碳源时(SBR3),厌氧段糖原降解速率为 0.373 mg/(g·min),PHA 合成速率为

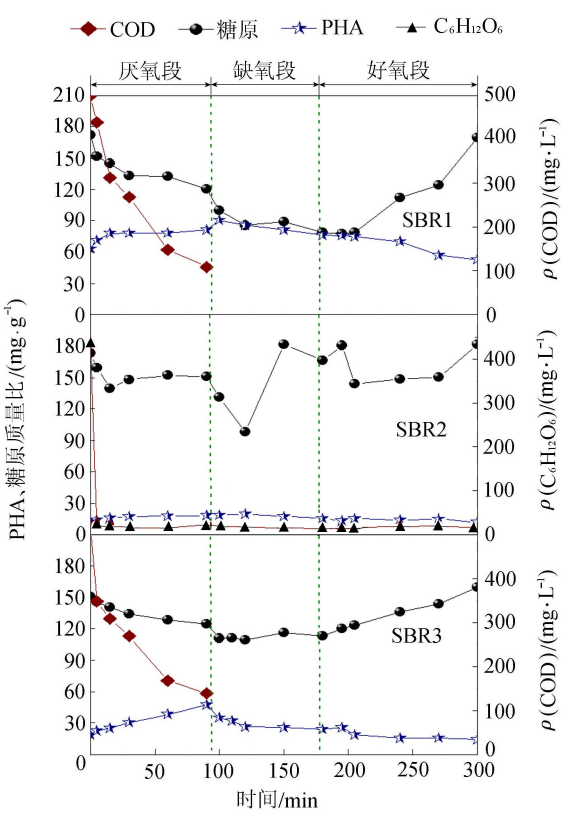


图 1 F/M 为 0.46 g/(g·d) 时不同碳源条件下 PHA、糖原以及 $\rho(\text{COD})$ 的周期变化

Fig. 1 Concentrations of PHA, glycogen, and substrate with different carbon sources when F/M was 0.46 g/(g·d)

0.301 mg/(g·min),并且在厌氧段末端 PHA 的最高质量比为 40.3 mg/g。在缺氧段,PHA 用于脱氮、除磷,其降解速率为 0.237 mg/(g·min)。进入好氧段时 PHA 的质量比仅为 19.3 mg/g,其好氧段降解速率较低,仅为 0.063 mg/(g·min)。

2.2.2 脱氮、除磷性能的变化

表 2 为 F/M 为 0.36 g/(g·d) 时,不同碳源条件下活性污泥的脱氮、除磷效果。从系统的反硝化情况来看, SBR1 中污泥的反硝化速率最大,而 SBR2 中污泥的反硝化速率最小。从系统对磷酸盐的去除情况分析, SBR1 中污泥在厌氧段的释磷最充分,好氧吸磷速率最大; SBR2 中污泥的厌氧释磷速率和好氧吸磷速率最小。

2.3 不同 F/M 条件下的结果比较

试验结果表明碳源类型影响活性污泥中 PHA 的合成。活性污泥以乙酸钠(SBR1)和模拟生活污水(SBR3)为碳源时, PHA 含量较高,且受 F/M 的影响较大,在高 F/M 条件下能产生较多的 PHA^[20-21];以葡萄糖(SBR2)为碳源时, PHA 的含量较低, F/M 对 PHA 含量的影响较小。 F/M 也会影响 PHA 的合成和降解。当低 F/M 时 PHA 在缺氧段的消耗速率较大,导致好氧段 PHA 含量不高且降解速率变小,无法为糖原的合成提供足够能量,使糖原的合成速率也变小^[22]。

F/M 对系统的脱氮、除磷性能影响表现在:当 F/M 较高时,厌氧段有多余碳源进入缺氧段,使微生物能够利用外碳源进行反硝化,活性污泥的反硝化速率较大;当 F/M 较低时,缺氧段无外碳源存在,微生物只能靠胞内贮存物质为碳源进行反硝化,使反硝化速率变小。

当系统 F/M 较低时厌氧段合成的 PHA 含量较低,导致好氧段的 PHA 含量不足,聚磷菌无法获得充足的能量,从而导致好氧段吸磷速率变低。此外,在低 F/M 条件下, SBR1 和 SBR3 中厌氧释磷和好氧吸磷速率均高于 SBR2,但是 SBR2 中出水磷酸盐浓度最低。其原因为, SBR1 和 SBR3 在好氧段的 PHA 含量较低导致其除磷效果变差^[22]; SBR2 中 PHA 的含量一直较低,因此 PHA 降解所产生的能量并不是好氧吸磷的关键;其次, SBR2 的缺氧段反硝化效果较差,说明反硝化菌对葡萄糖的竞争能力较弱,对聚磷菌性能的影响较小; SBR2 中厌氧释磷不充分,导致好氧段初期的磷酸盐浓度偏低也是 SBR2 出水中磷酸盐浓度较低的一个重要原因。

表 2 F/M 为 0.36 g/(g·d) 时 3 个反应器的脱氮、除磷效果
Table 2 Nitrogen and phosphate removal when F/M was 0.36 g/(g·d)

碳源类型	反硝化速率/ (mg·(g·min) ⁻¹)	厌氧释磷速率/ (mg·(g·min) ⁻¹)	最大释磷量/ (mg·L ⁻¹)	好氧吸磷速率/ (mg·(g·min) ⁻¹)	出水 PO ₄ ³⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
乙酸钠(SBR1)	0.086	0.083	25.9	0.053	1.40
葡萄糖(SBR2)	0.048	0.011	4.5	0.010	0.24
模拟生活污水(SBR3)	0.079	0.056	13.6	0.037	1.69

3 结 论

- a. F/M 较高时,厌氧段 PHA 最大累积量高于 F/M 较低时的最大累积量,且缺氧段初期存在外碳源,微生物能在缺氧条件下合成 PHA。
- b. 碳源中乙酸钠的含量较高时, PHA 的含量较高,此时反应器的反硝化速率、厌氧释磷速率和好氧吸磷速率较大;当碳源为葡萄糖时, PHA 含量较低且脱氮、除磷速率较小。

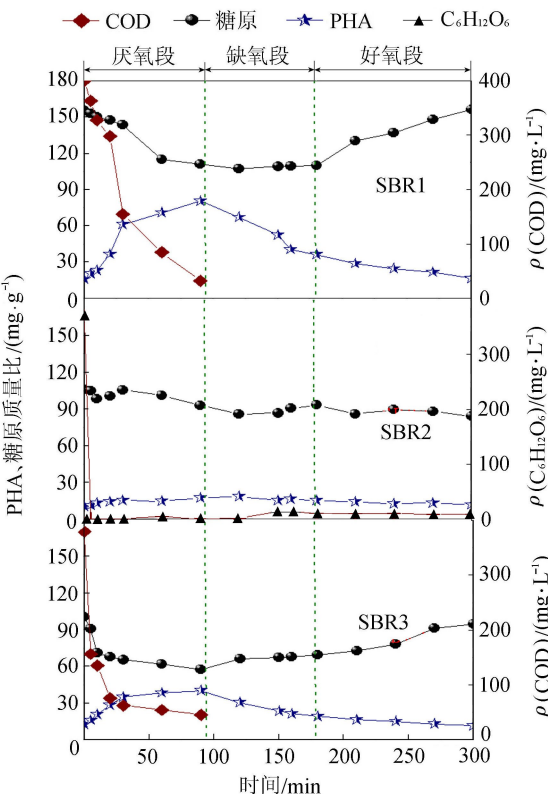


图 2 F/M 为 0.36 g/(g·d) 时不同碳源条件下 PHA、糖原以及 ρ(COD) 的周期变化

Fig. 2 Concentrations of PHA, glycogen, and substrate with different carbon sources when F/M was 0.36 g/(g·d)

c. F/M 较低时,SBR1 和 SBR3 在好氧段 PHA 含量不足,对脱氮、除磷效果影响较大,而对 SBR2 中的脱氮、除磷效果影响较小。

参考文献:

[1] OHEMEN 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.

[2] QIN Lei, LIU Yu, TAY J H. Denitrification on poly-β-hydroxybutyrate in microbial granular sludge sequencing batch reactor [J]. Water Research, 2005, 39(8): 1503-1510.

[3] BERNAT K, WOJNOWSKA B. The effect of different nitrogen sources on denitrification with PHB under aerobic condition[J]. Environmental Technology, 2008, 29: 81-89.

[4] QIN Lei, LIU Yu. Aerobic granulation for organic carbon and nitrogen removal in alternating aerobic-anaerobic sequencing batch reactor[J]. Chemosphere, 2006, 63: 926-933.

[5] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程[M]. 北京:高等教育出版社, 2003.

[6] 陈曦, 戴兴春, 黄民生,等. A²/O 系统 PHB 和 OUR 监测及其分析研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 77-80. (CHEN Xi, DAI Xingchun, HUANG Minsheng, et al. Study on PHB and OUR monitoring and analysis in A²/O system[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(9): 77-80. (in Chinese))

[7] 田晓燕, 田华, 王蕾,等. 不同污泥负荷厌氧-好氧间歇式活性污泥工艺除磷[J]. 水处理技术, 2010, 36(2): 95-97. (TIAN Xiaoyan, TIAN Hua, WANG Lei, et al. The removal phosphorus effect in different sludge load conditions in A/O-SBR [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(2): 95-97. (in Chinese))

[8] 蔡碧婧, 谢丽, 杨殿海,等. 反硝化脱氮工艺补充碳源选择与优化研究进展[J]. 净水技术, 2007, 26(6): 37-41. (CAI Bijing, XIE Li, YANG Dianhai, et al. A review on carbon source supplement and optimization in denitrification process[J]. Water Purification Technology, 2007, 26(6): 37-41. (in Chinese))

[9] 孙慧, 郑兴灿, 孙永利,等. 外加碳源对改良 A²/O 工艺反硝化除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 26(13): 82-85. (SUN Hui, ZHENG Xingcan, SUN Yongli, et al. Effect of external carbon source on denitrifying phosphorus removal in modified A²/O process[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(13): 82-85. (in Chinese))

[10] THIRD K A, MARK N. The effect of dissolved oxygen on PHB accumulation in activated sludge cultures[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 82(2): 238-250.

[11] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. 20 Edition. Washington: American Public Health Association, 1998.

[12] DUBOIS M, GILLES K A. Colorimetric method for determination sugars and related substance[J]. Analytical Chemistry, 1956, 28: 350-356.

[13] FANG Fang, NI Bingjie, YU Hanqing. Estimating the kinetic parameters of activated sludge storage using weighted non-linear least-squares and accelerating genetic algorithm[J]. Water Research, 2009, 43(10): 2595-2604.

[14] KLAUS D, MOGENS H, MARK C, et al. Storage and degradation of poly-β-hydroxybutyrate in activated sludge under aerobic conditions[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2277-2285.

[15] DIONISI D, MAJONE M, RAMADORI R, et al. The storage of acetate under anoxic conditions[J]. Water Research, 2001, 35(11):2661-2668.

[16] DIRCKS K, BEUN J J, van LOOSDRECHT M C M, et al. Glycogen metabolism in aerobic mixed cultures[J]. Biotechnology Bioengineering, 2001, 73: 85-94.

[17] SHIMADA T, ZILLES J, RASKIN L, et al. Carbohydrate storage in anaerobic sequencing batch reactors[J]. Water Research, 2007, 41(20): 4721-4729.

[18] JEON C O, PARK J M. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2160-2170.

[19] 王亚宜, 王淑莹, 彭永臻,等. 污水有机碳源特征及温度对反硝化聚磷的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 192-196. (WANG Yayi, WANG Shuying, PENG Yongzhen, et al. The influence of carbon source and temperature on the denitrifying dephosphorus removal in wastewater treatment process[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(2): 192-196. (in Chinese))

[20] DIGGER G T, GRADY C L P. The dynamics of microbial growth on soluble substrates: A unifying theory[J]. Water Research, 1982,16(14): 365-382.

[21] 吴光学, 管运涛. SRT 及碳源浓度对厌氧/好氧交替运行 SBR 工艺中 PHB 的影响[J]. 环境科学 2005, 26(2): 126-130. (WU Guangxue, GUANG Yuntao. Effects of SRT and carbon concentration on the PHB in the anaerobic/aerobic alternative operating SBR process[J]. Environmental Science, 2005, 26(2): 126-130. (in Chinese))

[22] SMOLDERS G J F, VANLOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. A metabolic model for the biological phosphorus removal process[J]. Water Science & Technology, 1995, 31(2):79-93.