

碳源吸收与 PHA 合成对 PAO 除磷能力的影响

韩 玮^{1,2}, 袁林江¹, 陆林雨¹

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安科技大学地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

摘要:采用厌氧/缺氧/好氧交替运行的 SBR 生物除磷系统, 对外碳源与聚磷菌胞内聚羟基烷酸(PHA)合成之间的转化关系进行研究, 同时还对 PHA 合成量与聚磷菌除磷能力进行定量分析. 结果表明: 厌氧外碳源充足时 PHA 合成速率与外碳源消耗速率均符合一级速率方程. 厌氧后期外碳源不足时发生内源呼吸, 有少量磷的吸收, 但不属于超量吸磷. 好氧吸磷速率符合一级速率方程, 聚磷菌每消耗 1 mg PHB 可吸磷 1.74 mg, 属于超量吸磷. 本系统最大除磷能力可达 38.16 mgP/gVSS.

关键词:生物除磷; 聚磷菌; SBR; 聚羟基烷酸酯; 聚- β -羟基丁酸; 聚- β -羟基戊酸

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2013)01-0136-05

城市污水中总磷为 2~10 mg/L, 直接排放会引起水体的富营养化, 因此, 在污水处理中进行除磷是必要的. 生物除磷是一种相对经济的除磷方法, 我国城市污水处理厂普遍采用的是生物除磷的处理方法, 但大多生物除磷出水很难低于 0.5 mg/L 的标准要求. 如何控制生物除磷持续稳定、有效地运行是一个值得研究的问题.

传统的生物除磷机理^[1-5]认为生物除磷分别要经历厌氧和好氧两个阶段——在厌氧阶段, 聚磷菌水解聚磷酸盐(Poly-P), 吸收乙酸, 合成 PHA, 并伴随磷酸盐的释放(释磷); 在好氧阶段, 聚磷菌在没有外碳源的情况下, 利用 PHA 作为碳源和能源物质进行产能代谢(ATP 的合成), 并重新合成聚磷酸盐(吸磷), 最终通过对聚磷菌的排出达到除磷的目的. 聚磷菌(PAO)具有摄取磷的能力, 但为什么不能摄取彻底? 聚磷能力受细胞内和环境何种因素影响? 本文将利用 SBR 生物除磷系统考察聚磷菌的聚磷能力.

1 试验部分

1.1 试验装置

采用有效容积为 6 L 的塑料桶作为反应器(试验装置如图 1 所示). 接种污泥取自西安市北石桥污水净化中心氧化沟系统, 加入反应器后污泥浓度维持 3 000 mg/L 左右, 污泥龄控制在 12 d 左右. 采用时间控制开关实现厌氧/缺氧/好氧交替运行, 每天 4 个周期, 每周期 6 h, 时间分配如下: 进水 1 min, 厌氧搅拌 59 min, 缺氧搅拌 60 min, 曝气 30 min, 沉淀 60 min, 出水 5 min, 闲置 145 min. 通过投加硝酸盐实现缺氧, 硝酸盐由硝酸钾提供, 保证投入反应器后理论计算的硝酸盐浓度达到 10 mg/L. 通过曝气实现好氧, 溶

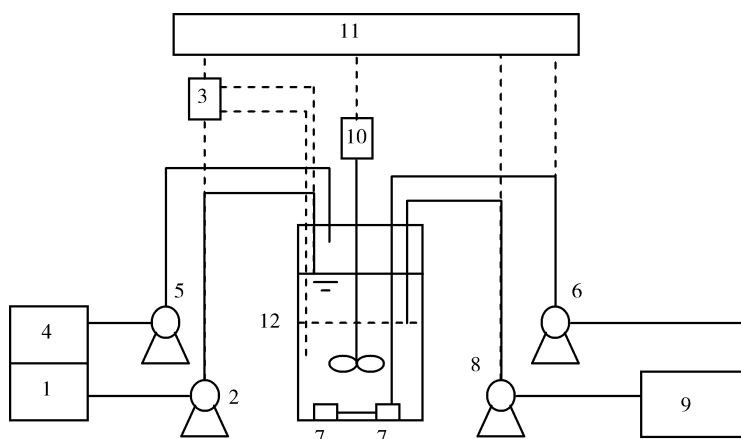


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

1. 进水箱; 2. 进水泵; 3. 液位继电器; 4. 硝酸钾溶液水箱;
5. 硝酸钾进水泵; 6. 空气泵; 7. 空气扩散器; 8. 出水泵;
9. 出水箱; 10. 搅拌器; 11. 时间控制器; 12. 反应器

收稿日期: 2012-05-25 修改稿日期: 2012-12-30

基金项目: 西安市科技局创新支撑计划项目(CXY09025)

作者简介: 韩 玮(1976-), 女, 湖北应城人, 博士研究生, 主要从事废水生物处理理论与技术研究.

解氧浓度维持在 2 mg/L 左右,经过 300 周期的连续运行,并对进、出水磷酸盐浓度进行日常监测,直至出水磷酸盐浓度稳定在 0.5 mg/L 以下,说明系统进入稳定除磷状态,强化生物除磷系统启动完成。

1.2 试验用水

采用模拟实际生活废水,以无水乙酸钠、葡萄糖、可溶性淀粉、蛋白胨为混合碳源,以磷酸二氢钾为磷源,用自来水配制的人工废水,其中碳源浓度为 200 mg/L(以 COD 计),磷酸盐浓度 5 mg/L(以 P 计),人工废水配方见表 1。

1.3 分析测试方法

水质指标的测定均采用标准方法^[6]。MLSS:重量法;溶解性正磷酸盐:钼锑抗分光光度法;硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$):紫外分光光度法;COD:重铬酸钾法;PHA:气相色谱法^[7]。同时监测 DO 和 pH,DO:MO128-2M 型便携式溶解氧仪(Mettler-Toledo,德国);pH:PB-20 型 pH 计(Sartorius,北京)。

表 1 人工废水配料表

Tab.1 Synthetic wastewater

药剂	投加量(mg/L)
无水乙酸钠	120
葡萄糖	80
可溶性淀粉	80
蛋白胨	80
磷酸二氢钾	18

2 结果与讨论

2.1 聚磷菌胞内碳源与胞外碳源转化关系的研究

图 2 所示,厌氧阶段 COD 浓度快速降低,同时检测到生物相内 PHA 类物质(主要是 PHB 和 PHV)快速合成,在厌氧全段 COD 浓度下降到一定水平后保持相对稳定,直至一周期反应结束。当外碳源耗尽之后,生物相内 PHB、PHV 浓度也开始下降,也就是说,一旦外碳源耗尽,生物可以快速转换成内源呼吸,在除磷系统内主要靠聚羟基烷酸酯类物质(简称 PHA)提供内碳源,PHA 类物质主要包括聚羟基丁酸(PHB)、聚羟基戊酸(PHV)等,在不同的系统内 PHA 的组成不同,碳源种类是影响 PHA 组成的因素之一。据文献资料报道^[8-14],以乙酸为外碳源时生物体内主要合成 PHB,同时还有部分 PHV 的合成。另外笔者在研究中发现污泥龄也是影响 PHA 组成的因素之一,当污泥龄相对较短时,PHA 中 PHB 所占比例较大。图 2 所示,当 COD 浓度降至最低值时 PHB、PHV 浓度均达到最高值,但 PHB 的合成量远远大于 PHV 的合成量。此后 PHB 浓度首先开始快速下降,而 PHV 浓度维持一定水平不变,直至向反应器内投加硝酸盐——即反应器内存在电子受体时,PHB 和 PHV 的变化情况均表现为快速降解。与此同时,水中磷酸盐浓度快速下降,直至检测不出磷酸盐,水中磷酸盐达到 100% 去除。而 PHB 仍旧维持一定的水平,由于此时水中不含磷酸盐,故不能判断含有剩余 PHB 的聚磷菌是否仍旧具有除磷的能力。如图 2 所示,硝酸盐投加量过高,出水中残留的硝酸盐浓度约为 7 mg/L,长期运行将导致系统失去除磷能力,故调整投加的硝酸盐浓度为 5 mg/L。

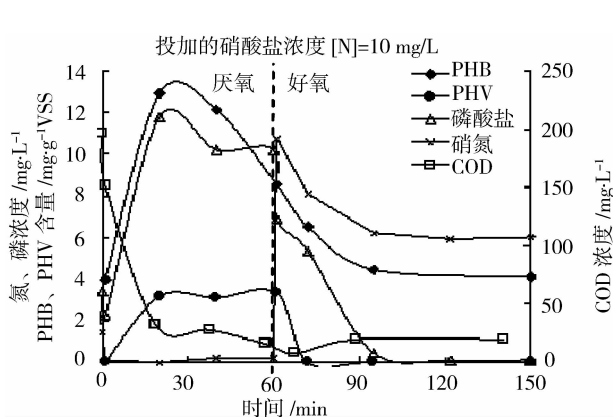


图 2 A/A/O-SBR 系统第 313 周期反应器内物质变化曲线

Fig. 2 The A/A/O-SBR system cycle of 313 chemical change curve

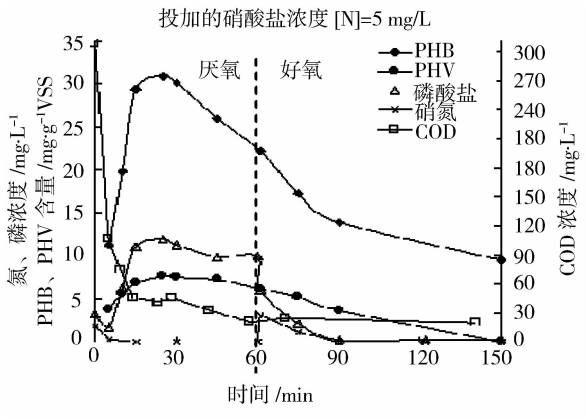


图 3 A/A/O-SBR 系统第 333 周期反应器内物质变化曲线

Fig. 3 The A/A/O-SBR system cycle of 333 chemical change curve

如图 3 所示,将硝酸盐浓度由 10 mg/L 降低至 5 mg/L 后,磷的去除率仍达到 100%,说明提供的电子受体是足够的。进水 COD 浓度对 PHB 的合成有较大影响,对 PHV 影响较小。从数值上来看,进水 COD 浓

度大的周期中合成的 PHB 量相应较大. 第 333 周期进水 COD 浓度为 300 mg/L, PHB 的最大合成量达到 31 mg/gVSS, 第 313 周期进水 COD 浓度为 200 mg/L, PHB 的最大合成量只有 12.9 mg/gVSS. 从变化趋势上来看, 当 COD 浓度达到最低值时 PHB 和 PHV 合成量均达到最大值, 具有明显的负相关性.

厌氧反应明显存在两个阶段, 第一阶段(0~30 min)表现为 COD 浓度的降低, PHA 含量的升高, 并且不论是外碳源的降解还是 PHB、PHV 的合成, 甚至胞内磷的释放都保持最快的反应速率, 图中浓度(或者是含量)与反应时间的关系呈线性, 即符合一级反应速率方程. 第二阶段(第 30~60 min)表现为 COD 浓度维持在最低点不变, PHB 发生降解, PHV 含量变化不大, 水中可溶性正磷酸盐浓度有所降低. 此时 PHB 为什么会发生降解? 失去的这部分 PHB 是否直接用于吸磷? 第 313 周期 PHB 最大合成量为 12.9 mg/gVSS, 厌氧结束时降至 8.5 mg/gVSS, PHB 减少量为 4.4 mg/gVSS, 而厌氧阶段水中磷酸盐的变化情况是由 11.8 mg/L 降至 10.2 mg/L, 以 6 L 水计, 液相减少的磷酸盐量达到 9.6 mg; 第 333 周期 PHB 最大合成量为 31 mg/gVSS, 厌氧结束时降至 22.2 mg/gVSS, PHB 减少量为 8.8 mg/gVSS, 而厌氧阶段水中磷酸盐的变化情况是由 11.9 mg/L 降至 9.9 mg/L, 以 6 L 水计, 液相减少的磷酸盐量达到 12 mg; 由于第 313 周期 MLVSS 为 1 700 mg/L, 第 333 周期 MLVSS 为 1 300 mg/L, 实际反应器中消耗的 PHB 量分别为 44.88 mg 和 68.64 mg. 将 PHB 消耗量与水中磷酸盐减少量建立联系发现, 两周期 PHB 消耗量与水中磷酸盐减少量成正比, 比例系数分别为 0.21 和 0.17, 即, 每消耗 1 mg PHB, 水中磷酸盐减少 0.21 和 0.17 mg. 与厌氧阶段的缓慢吸磷相比, 好氧吸磷几乎是瞬间进行. 如图 2 所示, 好氧反应开始仅 1 min, 水中磷酸盐浓度即由 10.2 mg/L 陡然降至 6.9 mg/L, 而 PHB 的降解比较缓慢; 图 3 所示亦然, 好氧反应开始仅 1 min, 水中磷酸盐浓度即由 9.9 mg/L 陡然降至 2.1 mg/L, PHB 降解曲线仍保持原有趋势, 没有发生陡降. 为什么会发生厌氧吸磷现象? 为什么厌氧吸磷速率远远低于好氧吸磷速率?

笔者认为 PHB 的合成与降解受外碳源的控制, 有外碳源即发生 PHB 的合成, 无外碳源即发生 PHB 的分解. 当 PAO 处于厌氧后段(水中既无外碳源又无外在电子受体)时, 只能依靠内碳源作为能量来源, 而 PHB 在众多的 PHA 类物质中是单体分子量最低的一种胞内储能物质, PHB 的分解所需能量较少, 因此被优先利用. 由于属于无氧呼吸, 产能较低, 所需磷酸盐较少, 所以表现为吸磷速率较低. 随着厌氧反应的结束, 一旦向反应器内投加硝酸盐(外在电子受体)后立即发生快速吸磷现象, 此时磷的吸收速率远远大于厌氧吸磷速率, 说明电子受体的加入加快了内碳源的代谢速率, 从而有更多的能量用于磷的吸收, 以及糖原等与超量吸磷这一代谢途径有关的物质的合成.

由于试验中向反应器内投加的磷含量相对较少, 还没有达到系统中聚磷菌的吸磷极限, 因此出水未检出磷酸盐, 除磷效率达到 100%, PHB 在反应结束时仍有残留. 如果在厌氧结束时向反应器中投加过量的磷酸盐, 则有可能得到最大吸磷量这一极限值.

2.2 聚磷菌最大聚磷能力的研究

分别在上述长期厌氧/缺氧/好氧连续运行的除磷系统的第 389、392 和 404 周期进行了 3 次静态试验. 为了得到最大吸磷速率(取消硝酸盐呼吸, 全部改用好氧吸磷), 静态试验采用厌氧/好氧交替的运行方式, 厌氧时间设定为 30 min, 好氧时间不定, 直至水中磷酸盐浓度不变, 吸磷反应结束为止, 反应器容积仍为 6

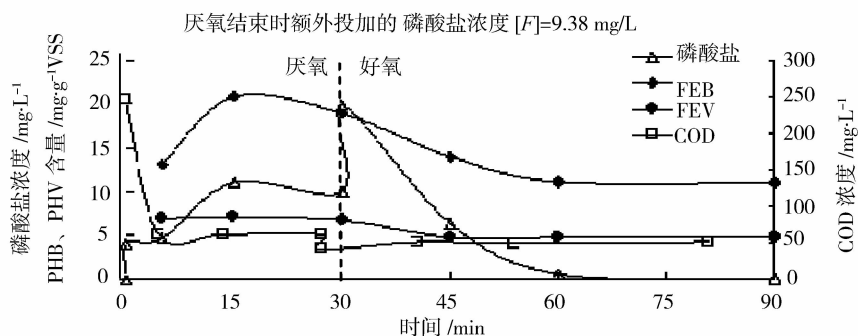


图4 A/A/O-SBR 除磷系统第 389 周期以 A/O 运行, 一周期内各物质变化曲线

Fig. 4 The A/A/O-SBR system cycle of 389 chemical change curve

升. 如图 4 所示, 在第 389 周期厌氧结束后向反应器投加的磷酸盐浓度测量值为 9.88 mg/L, 加上厌氧阶段 PAO 向水中释放的磷酸盐, 厌氧结束时水中磷酸盐浓度达到 20 mg/L, 进水 COD 为 244 mg/L, PHB 含量最大值达 20.59 mg/gVSS, 磷的去除率达 100%. 如图 5 所示, 在第 392 周期厌氧结束后投加的磷酸盐浓度

测量值为 49.39 mg/L,加上厌氧阶段 PAO 向水中释放的磷酸盐,厌氧结束时水中磷酸盐浓度达到 52.6 mg/L,进水 COD 为 212 mg/L,PHB 含量最大值达 18.82 mg/gVSS,磷的去除率达 85%,出水磷酸盐浓度约 7.77 mg/L.如图 6 所示,在第 404 周期厌氧结束后投加的磷酸盐浓度测量值为 28.11 mg/L,加上厌氧阶段 PAO 向水中释放的磷酸盐,厌氧结束时水中磷酸盐浓度达到 60 mg/L,进水 COD 为 193 mg/L,PHB 含量最大值达 32.35 mg/gVSS,磷的去除率达 86.5%,出水磷浓度约 8 mg/L.

表 2 中所示,第 389 周期投加的磷酸盐总量为 120 mg,去除率达 100%,而第 392 周期和第 404 周期去除的磷的总量分别达到 268.4 mg 和 311.4 mg,明显大于第 389 周期去除的磷酸盐的总量,去除率分别达到 85%和 86.5%,说明第 389 周期投加的磷的总量较少,反应结束时活性污泥仍具有一定的除磷能力.第 392 周期和第 404 周期的磷的投加量均超过了该除磷系统的负荷,表现为反应结束时水中仍有 46.6 mg 和 48.6 mg 的磷酸盐的残留,可以判断除磷能力的大小是有限的.该系统聚磷菌除磷能力的极限值大约为 38.16 mgP/gVSS.

2.3 厌氧吸磷速率与好氧吸磷速率之比较

如图 2、3 所示,厌氧反应时间为 60 min 时,由于外碳源投加量有限,仅仅 30 min 水中 COD 浓度已降至最低值,微生物在无外加碳源的条件下利用胞内储能物质进行内源呼吸,表现为发生 PHB 降解,水中磷酸盐参与内源呼吸的代谢反应因而有所减少,但吸磷速率较低,PHB 与磷酸盐的转化率为 0.17 至 0.21 之间,转化率维持在生物正常代谢水平,不属于超量吸磷.如图 4、5、6 所示静态试验中,调整厌氧时间为 30 min,使微生物不经厌氧内源呼吸直接进入好氧超量吸磷状态,好氧吸磷速率远远大于厌氧后段吸磷速率.表 2 所示好氧条件下 PHB 消耗量与水中磷酸盐减少量的比例系数最大可达 1.74,即,每消耗 1 mg PHB,水中磷酸盐减少 1.74 mg,远远大于微生物代谢水平,实为 PAO 超量吸磷转化率.

3 结 论

(1)对于进水 COD 浓度维持在 300 mg/L 左右的强化生物除磷系统,厌氧反应的前 30 min 水中快

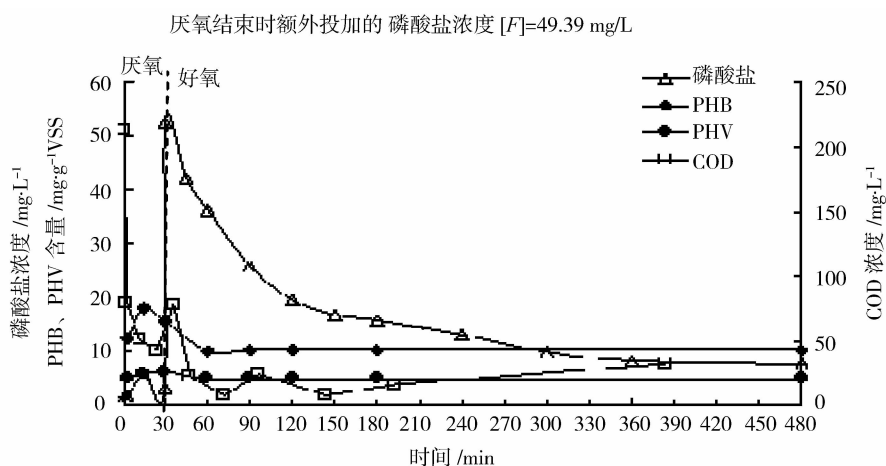


图 5 A/A/O-SBR 除磷系统第 392 周期以 A/O 运行, 一周期内各物质变化曲线

Fig. 5 The A/A/O-SBR system cycle of 392 chemical change curve

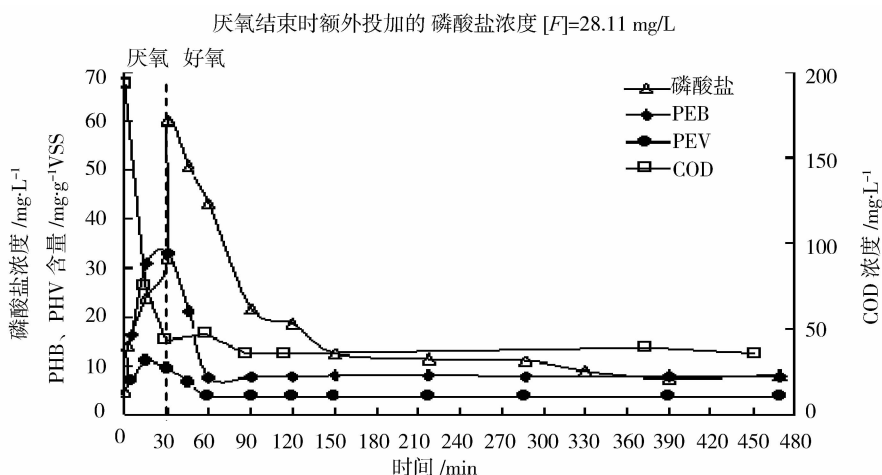


图 6 A/A/O-SBR 除磷系统第 404 周期以 A/O 运行, 一周期内各物质变化曲线

Fig. 6 The A/A/O-SBR system cycle of 404 chemical change curve

速可利用碳源被聚磷微生物吸收,同时释磷并快速达到最大释磷量,同时合成 PHB 和 PHV,且反应速率均符合一级速率方程;当 COD 浓度降至最低点时即发生厌氧内源呼吸,表现为 PHB 有少量消耗,水中磷酸盐被少量吸收. PHB 对磷酸盐的转化率约为 0.2,维持在正常微生物代谢水平,不属于超量吸磷.

(2)好氧吸磷速率符合一级速率方程,远远高于厌氧吸磷速率.好氧 PHB 对磷酸盐的转化率可达 1.74,远远超出正常生物代谢水平,属于超量吸磷.

(3)当进水 COD 浓度约为 300 mg/L,碳源为蛋白胨、淀粉、葡萄糖、乙酸钠按一定比例组成的混合碳源,且污泥浓度为 2 000 mg/L 左右时,聚磷菌具有的最大除磷能力为 38.16 mg P/gVSS.

表 2 生物除磷能力大小的实验结果

Tab. 2 The experiment results of biological phosphorus removal capability

	第 389 周期	第 392 周期	第 404 周期
进水 COD 浓度(mg/L)	244	212	193
PHB 含量最大值(mg/gVSS)	20.59	18.82	32.35
反应器中所含的 PHB 总量(mg)	210	154	264
MLSS(mg/L)	2 000	1 600	1 600
MLVSS(mg/L)	1 700	1 360	1 360
好氧反应开始时反应器内可溶性磷酸盐含量/mg	120	315.6	360
好氧反应结束后反应器内残留的可溶性磷酸盐含量/mg	0	46.6	48.6
去除的可溶性磷酸盐总量/mg	120	268.4	311.4
每克干污泥去除的磷酸盐总量(mg/gVSS)	11.76	32.89	38.16
除磷率/%	100	85	86.5
单位 PHB 的除磷率(mgP/mg-PHB)	0.57	1.74	1.18

注:1. 反应器有效容积 6 升,进水 2 升;2. VSS/SS=0.85.

参考文献 References

- [1] T. Mion, V. Arun, Y. Tsuzuki, T. Matsuo, Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal, in: R. Ramadori (Ed.), Biological Phosphorus Removal From Wastewaters (Advances in Water Pollution Control 4), Pergamon Press, Oxford, 1987, pp. 27-38.
- [2] V. Arun, T. Mino, T. Matsuo, Biological mechanism of acetate uptake mediated by carbohydrate consumption in excess phosphorus removal systems[J]. Water Res, 1988, 22: 565-570.
- [3] H. Satoh, T. Mino, T. Matsuo, Uptake of organic substrates and accumulation of polyhydroxyalkanoates linked with glycolysis of intracellular carbohydrates under anaerobic conditions in the biological excess phosphate removal processes[J]. Water Sci. Technol, 1992, 26(5-6): 933-942.
- [4] G. J. F. Smolders, J. van der Meij, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen, Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence[J]. Biotechnol. Bioeng, 1994, 42: 461-470.
- [5] G. J. F. Smolders, J. van der Meij, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen, Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process[J]. Biotechnol. Bioeng, 1994, 44: 837-848.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 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.
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring analysis method[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [7] YVES COMEAU, KENNE TH J. HALL, AND WILLIAM K. Determination of Poly-β-Hydroxybutyrate and Poly-β-Hydroxyvalerate in Activated Sludge by Gas-Liquid Chromatography[J]. OLDHAM APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, 1988, 54(9): 2325-2327.
- [8] Oehmen A, Yuan Z G, Blackall L L, Keller J. Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 91(2): 162-168.
- [9] LIU Yan, CHEN Yin-guang, ZHENG Hong, et al. Effect of different ratios of propionic to acetic acid on phosphorus removal by an enriched culture of phosphorus accumulating organisms[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(8): 1278-1283.
- [10] CHEN Y G, RANDALL AA, MCCUE T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid[J]. Water Research, 2004, 38(1): 27-36.

(下转第 152 页)

Drive and protection for power unit IGBT of Cascade high voltage frequency conversion power

YU Ying

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055 China)

Abstract: Technically the design of IGBT drive and protection is a key point in the research and development of high voltage inverter. In this paper, CONCEPT company 2SD315A module is chose has a driver module for power unit IGBT. The drive circuit connection, peripheral protection circuit design for short circuit and overcurrent and its parameters calculation are explained in detail. Repeated operation, proved that the drive circuit can meet the application requirements very well.

Key words: power unit; 2SD315A; short circuit and overcurrent protection; dead zone

Biography: YU Ying, Master, Lecturers, Xi'an 710055, P. R. China, Tel:0086-13509182272, E-mail:ying5100@126.com

(上接第 140 页)

- [11] LI Hong-jing, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei. Effect of propionic to acetic acid ratio on biological nitrogen and phosphorus removal with low energy consumption[J]. China Environmental Science, 2008,28(8): 673-678.
- [12] LI H J, CHEN Y G, GU G W. The effect of propionic to acetic acid ratio on anaerobic-aerobic (low dissolved oxygen) biological phosphorus and nitrogen removal[J]. Bioresource Technology, 2008,99(10): 4400-4407.
- [13] Pijuan M, Casas C, Baeza J A. Polyhydroxyalkanoate synthesis using different carbon sources by two enhanced biological phosphorus removal microbial communities[J]. Process Biochemistry, 2009,44(1): 97-105.
- [14] Yagci N, Cokgor E U, Artan N, et al. The effect of substrate on the composition of polyhydroxyalkanoates in enhanced biological phosphorus removal[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007,82(3): 295-303.

Influence of carbon source uptake and PHA synthesis on the removal ability of PAO

HAN Wei^{1,2}, YUAN Lin-jiang¹, LU Lin-yu¹

(1. School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of Geology & Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: A/O-SBR(anaerobic/aerobic alternating enhanced biological phosphorus removal system) is used to study carbon source and phosphate accumulating organisms (PAO) intracellular energy storage substance transformation. The PHA synthesis and phosphorus removal ability is also analyzed. PAO could uptake quick degradation organic matters and synthesis polyhydroxyalkanoates(PHA). When the carbon source was sufficient, PHA synthesis rate and external carbon source consumption rate were consistent with a first-order rate equation. When the carbon source was insufficient, occurrence of endogenous respiration and a small amount of phosphorus absorption took place, but it didn't belong to excess phosphorus uptake. Aerobic phosphorus uptake rate was consistent with a first-order rate equation. When PAO consumed 1 mg PHB it could absorb 1.74 mg phosphorus. The maximum phosphorus removal capacity could reach 38.16 mgP/gVSS.

Key words: biological phosphorus removal; polyphosphate accumulating organisms; SBR; polyhydroxyalkanoates; poly- β -hydroxybutyrate; poly- β -hydroxyvalerate

Biography: HAN Wei, Candidate for Ph. D., Xi'an 710055, P. R. China, Tel:0086-13619252848, E-mail:509224435@qq.com