

废水生物除磷机理研究

I. 活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量变化特点

周岳溪* 钱 易 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京, 100084)

摘要

提出了活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量的测定方法, 分别考察了常温好氧、厌氧条件下, 废水生物除磷试验装置内活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量随时间变化的特点。结果表明, 好氧条件下, 微生物内聚磷酸盐含量随时间的延长呈线性关系增加; 厌氧条件下, 聚磷酸盐含量随时间的延长呈线性关系减少。

关键词: 活性污泥; 生物除磷; 聚磷酸盐。

一、引言

废水生物除磷是一种经济、有效地降低废水中的含磷量, 防止水体富营养化的新技术。近年来, 国内外对其工艺进行了广泛的研究, 相继开发了不同的处理流程。但是, 机理研究尚处于初始阶段, 许多问题仍未清楚。如人们虽已弄清除磷菌是生物除磷处理的主体, 其除磷过程是通过过量摄取水中的磷于胞内形成聚磷酸盐, 然后以剩余污泥的形式排除^[1]。但是, 直接测定除磷菌胞内的聚磷酸盐含量及其变化规律的报道很少。而这些对于揭示废水生物除磷机理, 改进现有工艺以提高除磷效率具有重要意义。

因此, 我们首先提出了测定活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量的试验方法, 然后通过这种方法, 分别考察常温好氧、厌氧条件下, 活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量及其变化特点, 为进一步研究废水生物除磷机理、指导工艺的运行提供参考资料。

二、材料与方法

1. 试验材料

(1) 试验装置 本研究是在循序间歇式废水生物脱氮除磷试验装置(图1)稳定运行的基础上进行。

其中, 试验所用反应器为有机玻璃制成, 内径为150mm, 容积10L。并设计研制了一套自动控制装置, 可根据试验需要选定每周期的总的水力停留时间及进水、厌氧、好氧、沉淀和排水时间, 而有顺序地进行自动控制。

* 现通讯地址: 北京中国环境科学研究院, 100012

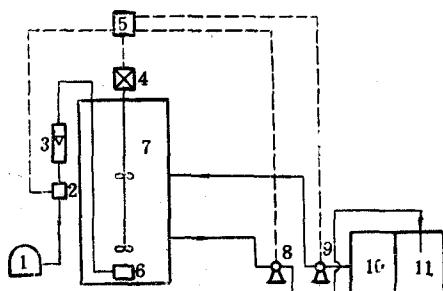


图1 试验装置示意图

1.空压机 2.电磁阀 3.转子流量计 4.电动搅拌机
 5.控制装置 6.曝气头 7.反应器 8.排水泵 9.进水泵
 10.配水箱 11.出水箱

Fig. 1 A diagram of the experimental system

试验装置所用的原水为自来水中投加葡萄糖,少量氯化铵、硫酸镁、磷酸二氢钾、氯化钙、氯化钠及碳酸氢钠,其水质大体为:

$$\begin{aligned} \text{TOC: } & 160 \text{ ppm}, \quad \text{TN: } 20-25 \text{ ppm}, \\ \text{TP: } & 8-18 \text{ ppm}. \end{aligned}$$

试验装置在标准时序^[2]下稳定运行了51d,其TOC、TN及TP的去除率分别在90%、80%—85%和95%以上。

(2) 活性污泥混合液样品

采用上述试验装置在标准时序^[2]下稳定运行时的活性污泥混合液。

2. 活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量的测定方法

(1) 现有方法的回顾与评价

目前,测定微生物细胞内聚磷酸盐的试验方法主要包括:

a. 简单培养液中微生物细胞内的聚磷酸盐测定方法 包括细胞染色法^[3-5]、化学检测法^[6-9]和STS法^[10]等。其中,前两种方法都只能分离、测定细胞内的低聚合度的短链聚磷酸盐,且精度与准确性较差,所以目前采用较少。STS法的精度、准确性都较好,因此被广泛采用。

b. 活性污泥混合液中微生物细胞内聚磷酸盐含量测定方法 与组成简单的单一菌体培养液不同,废水生物处理中的活性污泥组成极复杂,除含有各种微生物外,还存在大量的微生物所分泌的多糖等胞外聚合物及废水中原有的各种难生物降解物等,这些给其中的微生物内的聚磷酸盐测定带来了一定的困难。近年,味埜俊等^[11,12]提出了活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐的抽提方法。其研究结果表明,这种方法的精度和准确性较高。但文献[11]、[12]没有对该方法进行详细报道,也未对所抽提的聚磷酸盐定量测定作进一步的研究。

(2) 本试验的测定方法

根据味埜俊法的原理,我们探索了活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐的抽提方法。然后按聚磷酸盐的性质,通过H₂SO₄热解,使所抽提到的聚磷酸盐降解成磷酸,再利用灵敏度高的孔雀石绿法^[13],测定含磷量。经过对多次测试结果检验表明,该方法对微生物胞内的聚磷酸盐抽提完全,重复率在96%左右。其具体步骤为:

- a. 用蒸馏水冲洗活性污泥混合液样品 3 次,保留冲洗后的污泥残渣.
- b. 在温度 120℃ 条件下,烘干污泥残渣,然后称重.
- c. 取 20—30mg 已烘干的污泥残渣,用 0.5mol/L 的高氯酸(简称 PCA)溶液,于 4℃、16000r/min(离心机型号: H401)条件下,离心 3 次,每次 30min,并保留每次离心后所得的污泥残渣.
- d. 用 75% 的乙醇混合上步所得残渣,然后在 4℃、16000r/min 条件下,离心 30min,弃去上清液.
- e. 用 95% 的乙醇混合上步离心所得的残渣,然后在 4℃、16000r/min 条件下,离心 30min,弃去上清液.
- f. 用无水乙醇混合上步离心所得残渣,在 4℃、16000r/min 条件下离心 2 次,每次 30min,弃去上清液.
- g. 用乙醚、乙醇混合液(乙醚、乙醇体积比 1:3)混合上步离心所得的残渣,在室温条件下,置于通风橱内,挥发掉溶剂,保留所得残渣.
- h. 用无水乙醇混合上步所得的残渣,于 4℃、4000r/min 条件下,离心 5 min,弃去上清液.
- i. 用 1 mol/L PCA 混合上步离心所得到的残渣,在室温下,过夜(或静置 24h),然后在室温 30℃、4000r/min 条件下,离心 15min,保留上清液.
- j. 于上步离心所得到的残渣中加入 0.5mol/L PCA,在 90℃ 温度下,振荡混合 10 min. 然后,在 90℃、4000r/min 条件下,离心两次,每次 15min. 并保留所得到的上清液.
- k. 合并上两步所得到的上清液,并测量其容积.
- l. 取 2 ml 上步所得到的上清液,于其中加 5ml 蒸馏水,1ml 经过浓硫酸处理过的湿粉状活性炭,搅拌 5min. 然后,通过粗砂芯漏斗过滤,再利用蒸馏水冲洗活性炭,使滤液最终容积为 10ml.
- m. 取 1.945ml 上述滤液,并投加 55μl 浓硫酸. 于 100℃ 下加热 10min. 待冷却后,通过孔雀石绿法测定其中的磷含量.

3. 试验条件

为了使试验结果更接近实际,试验条件为: 温度 30℃(特殊注明除外); 活性污泥混合液样品的厌氧、好氧培养时间不超过 8h.

三、结果与讨论

1. 好氧条件下,活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量变化

自试验装置内取活性污泥混合液,在 4000r/min 转速下,离心 10min,弃去上清液. 用进水(即试验装置的原水)充至原体积. 于三角烧瓶内,先充入氮气进行厌氧培养. 然后,再转为充入空气进行好氧培养,并每隔一定时间取一定量的混合液,测定其中微生物内聚磷酸盐含量. 试验结果如图 2 所示.

由图 2 所示的试验结果进行回归分析得,好氧条件下,活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量变化关系式分别为:

(1) 厌氧 2h 后再好氧

$$P_n = 42.90 + 1.72t_{\text{好}} \quad (1)$$

$(r = 0.999)$

式中, P_n —活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量, mg/g 污泥; t —好氧培养时间, h; r —相关系数。

(2) 厌氧 4h 后再好氧

$$P_n = 40.85 + 2.14t_{\text{好}} \quad (2)$$

$(r = 0.901)$

(3) 厌氧 6h 后再好氧

$$P_n = 38.50 + 2.42t_{\text{好}} \quad (3)$$

$(r = 0.999)$

上述试验结果表明, 在 30℃、好氧(不超过 7h)条件下, 活性污泥混合液中微生物内的聚磷酸盐含量随培养时间的延长呈线性关系增加。厌氧作用的影响较大, 厌氧培养时间愈长, 微生物细胞内的聚磷酸盐含量愈少, 但导致微生物在后续好氧培养过程中其细胞内的聚磷酸盐增加速率提高, 反之亦然。

2. 厌氧条件下, 活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量变化

自试验装置中取活性污泥混合液, 在 4000r/min 转速下, 离心 10min, 弃去上清液。将余下的污泥残渣注入三角瓶内, 并换入相同容积的原水。然后, 充入氮气厌氧培养 2h 后

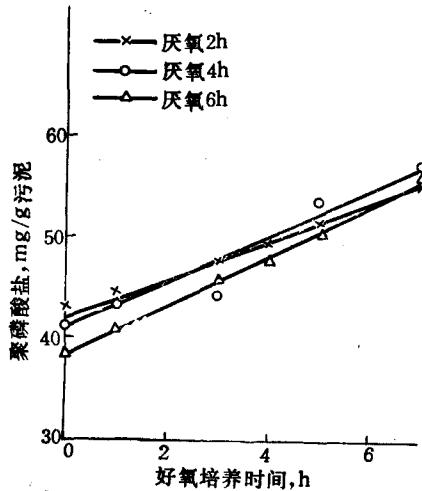


图 2 好氧条件下, 活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量变化

Fig. 2 The change of the polyphosphate content of the microorganism in the activated sludge mixed liquor under the aerobic conditio

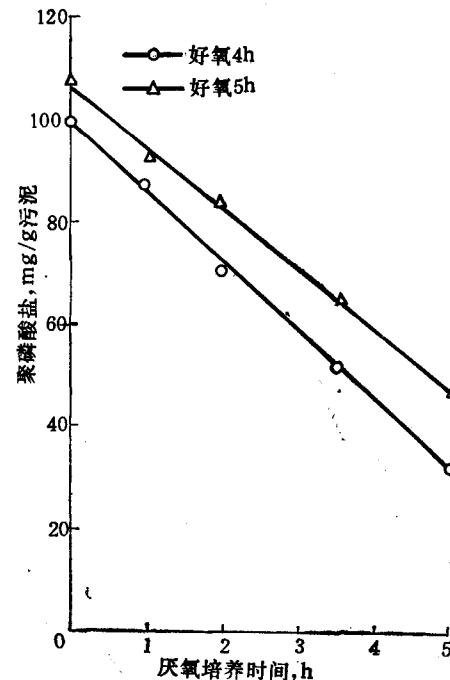


图 3 厌氧条件下, 活性污泥混合液中微生物细胞内聚磷酸盐含量变化

Fig. 3 The change of the polyphosphate content of the microorganism in the activated sludge mixed liquor under the anaerobic condit

好氧培养。再次离心、换水，进行厌氧培养，并每隔一定时间取一定量的活性污泥混合液，测定其中微生物内的聚磷酸盐含量。试验结果见图3。

由图3的试验结果进行回归分析，厌氧条件下，活性污泥混合液中微生物细胞内的聚磷酸盐含量变化关系式分别为：

(1) 好氧4h后再厌氧培养

$$P_n = 99.80 - 13.73t_{\text{厌}} \quad (4)$$

$(r = 0.999)$

式中， $t_{\text{厌}}$ ——厌氧培养时间，h。

(2) 好氧6h后再厌氧培养

$$P_n = 106.24 - 11.90t_{\text{厌}} \quad (5)$$

$(r = 0.998)$

上述结果表明，在厌氧条件下，活性污泥混合液中微生物细胞内的聚磷酸盐含量随厌氧培养时间的延长呈线性关系减少。另外，厌氧培养前的好氧培养时间对厌氧培养时微生物细胞内的聚磷酸盐含量及其变化速率有明显的影响，随着好氧培养时间的延长，厌氧培养开始时微生物细胞内的聚磷酸盐含量增加，但其减少速率却下降，反之亦然。

四、结 论

通过实测室温(30℃)厌氧、好氧条件下，活性污泥混合液中微生物细胞内的聚磷酸盐含量及其变化特点，得出了下列结论：

1. 在好氧条件下，活性污泥混合液中微生物细胞内的聚磷酸盐含量随培养时间的延长呈线性关系增加。
2. 厌氧培养对后续好氧培养时的活性污泥混合液中微生物细胞内聚磷酸盐含量及其变化速率有明显影响。厌氧培养时间愈长，后续好氧开始时微生物内聚磷酸盐含量愈少，其增加速率却增大，反之亦然。
3. 在厌氧条件下，活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量随时间的延长呈线性关系减少。
4. 好氧作用对后续厌氧时活性污泥混合液中微生物内聚磷酸盐含量及其变化速率有明显影响，好氧时间增长，后续厌氧时微生物内聚磷酸盐含量增加，其减少速率却下降，反之亦然。

致谢：本工作中得到了张红同志的帮助，在此致以衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 许保玖。当代给水与废水处理原理。北京：高等教育出版社，1990
- [2] Manning J F et al. J WPCF, 1985, 57(1): 87
- [3] Mann T. Biochem J. 1944, 38(2): 339
- [4] Mann T. Biochem J. 1944, 38(2): 345
- [5] McCullough J F et al. J Am Chem Soc, 1956, 78(1): 367
- [6] Harold F W. Bacterial Rev, 1966, 30(4): 772

- [7] Heinonen J. Analytic Biochem, 1974, 59(2): 366
- [8] Westman A A et al. Chem Can, 1952, 10(1): 35
- [9] Van Wazer J R et al. J Am Chem Soc, 1956, 78(10): 177
- [10] Schneider W C. J Biol Chem, 1946, 164(2): 293
- [11] 味塙俊等. 下水道協会誌, 1983, 20(228): 28
- [12] Mino T et al. Wat Sci Tech, 1985, 17(4/5): 11
- [13] Lanzetta P A et al. Analytic Biochem, 1979, 64(2): 345

1991年5月16日收到

THE MECHANISMS OF BIOLOGICAL REMOVAL I. THE VARIATIONS OF THE POLYPHOSPHATE CONTENT OF THE MICROORGANISMS IN THE ACTIVATED SLUDGE MIXED LIQUOR

Zhou Yuxi, Qian Yi, Gu Xiasheng

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University,
Beijing, 100084)

ABSTRACT

The variations of the polyphosphate content of the microorganisms in the activated sludge mixed liquor were investigated with a new analytical method. Experimental results demonstrate that, under the aerobic condition the polyphosphate content of the microorganisms increases with time linearly; under the anaerobic condition, the polyphosphate content of the microorganisms decreases with time linearly.

Keywords: activated sludge, biological removal of phosphorus, polyphosphate.