

污水起始 pH 值对序批式反应器(SBR)中增强生物除磷过程的影响研究

郑弘, 陈银广*, 杨殿海, 刘燕, 顾国维

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:通过序批式反应器(SBR)的连续运行,研究了污水不同起始 pH 值对增强生物除磷的影响(SBR1: pH = 6.8; SBR2: pH = 7.6). 结果表明,在厌氧阶段, SBR2 释磷量高于 SBR1; 在好氧阶段, SBR2 降解的聚羟基烷酸(PHA)量低于 SBR1, 并且糖原合成量/PHA 降解量的比例要远远低于 SBR1. 但是, SBR2 反而比 SBR1 吸收更多的磷. 进一步的研究表明, 由于 SBR2 比 SBR1 合成的糖原少, 因此其低 PHA 降解量并没有导致低吸磷量. 推测 SBR2 中的聚磷菌(PAO)量高于 SBR1, 从而导致 SBR2 有着更高的吸磷量以及 PHA 利用率. 在好氧末, SBR2 中的可溶性正磷酸盐(SOP)浓度远远低于 SBR1, SBR2 的除磷效果达到 93.67%, 但 SBR1 仅为 65.06%. 因此, 通过控制污水起始 pH 值的方法可以达到显著提高增强生物除磷效果的目的, 比控制整个污水生物处理过程 pH 的方法要方便.

关键词:增强生物除磷; pH 值; 序批式反应器; 聚磷菌

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0512-05

Influence of Wastewater Initial pH on Enhanced Biological Phosphorus Removal in Sequencing Batch Reactor (SBR)

ZHENG Hong, CHEN Yin-guang, YANG Dian-hai, LIU Yan, GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Two laboratory-scale sequencing batch reactors (SBRs) were operated continuously to investigate the influence of wastewater initial pH on enhanced biological phosphorus removal (SBR1: pH = 6.8; SBR2: pH = 7.6). Results show that SBR2 exhibits greater anaerobic phosphorus release than SBR1. During aerobic stage, SBR2 degrades less polyhydroxyalkanoates (PHA) than SBR1, and the ratio of glycogen synthesis to PHA degradation in SBR2 is much less than that of SBR1, but SBR2 takes up more phosphorus. Further studies show that due to less glycogen synthesis in SBR2 than in SBR1, lower PHA degradation in SBR2 doesn't result in lower phosphorus uptake. The higher phosphorus uptake and PHA utilization efficiency in SBR2 is probably caused by its more phosphorus accumulating organisms (PAO). At the end of aerobic phase, SBR2 has significantly higher phosphorus removal efficiency than SBR1 (93.67% against 65.06%). Thus, the efficiency of enhanced biological phosphorus removal can be significantly improved by controlling the initial pH of wastewater. This method is much more convenient than controlling the entire process pH of wastewater biological treatment.

Key words: enhanced biological phosphorus removal (EBPR); pH; sequencing batch reactor (SBR); phosphorus accumulating organisms (PAO)

有效降低废水中的磷含量已成为防治水体富营养化的重要途径之一. 增强生物除磷(EBPR)由于二次污染小, 操作方便等优点得到广泛研究与应用. 在 EBPR 过程的厌氧-好氧交替运行条件下, 聚磷微生物被选择并生长为优势种群^[1]. 厌氧阶段, 聚磷菌(PAO)吸收废水中有机物(主要是短链脂肪酸, short-chain fatty acids, SCFAs), 以聚羟基烷酸(PHA)形式贮存于细胞内, 细胞内聚磷酸盐的分解提供 PHA 合成所需的能量(ATP), 同时产生磷的释放, 糖原通过 EMP(或三羧酸 TCA 循环)途径降解产生 NADH₂ 提供 PHA 合成所需的还原力; 好氧阶段, PAO 氧化分解厌氧合成的 PHA 释放能量, 同时过量摄取废水中的磷合成聚磷酸盐贮存于细胞内. 运行良好的 EBPR

系统, PAO 在好氧环境下所摄取的磷比在厌氧环境下释放的磷多, 通过排泥可达到除磷目的.

EBPR 过程中, 聚糖菌(GAO)是与 PAO 共存于系统中的微生物, 与 PAO 竞争有限的碳源, 从而影响磷的去除效率. pH 值可能作为 PAO 与 GAO 竞争生长的关键调控参数. 文献中已有一些关于 pH 值对 EBPR 影响的报道^[2~4], 但这些研究都是在控制整个厌氧和好氧阶段 pH 值条件下进行的. 考虑到实

收稿日期: 2006-06-23; 修订日期: 2006-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50408039); 国家高技术研究发展计划(863)青年基金项目(2004AA649330); 上海市曙光计划项目(05SG26)

作者简介: 郑弘(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制的生物处理方法及机理, E-mail: hongbeast@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yinguangchen@mail.tongji.edu.cn

际工程中,控制整个厌氧和好氧阶段的 pH 值较为不便,而且代价也很高,因此,本实验采用只控制反应器的起始 pH 值来探讨 pH 值对 EBPR 的影响及机理.

1 材料与方法

1.1 接种污泥

实验用的接种污泥取自上海某污水处理厂回流污泥.

1.2 实验装置及运行

实验在 2 个序批式反应器(SBR)中进行(图 1),有效容积为 3.50 L,进水体积为 2.75 L.每昼夜运行 3 个周期,每个周期 8 h,其中厌氧阶段 2 h,好氧阶段 3 h,其余 3 h 为沉淀、排水、闲置时间.由时间程序控制器及附属电子线路控制运行周期和各段进水、厌氧、曝气、沉淀、排水等.采用磁力搅拌器使厌氧阶段反应器内混合液均匀,以曝气器连接微孔粘砂块作为好氧阶段气源.进水在 10 min 内完成,流量 275 mL/min.室温恒定为 21℃±1℃.测定当日人工进水以便精确测量厌氧起始瞬时数据.实验过程中控制污泥泥龄为 10 d 左右.

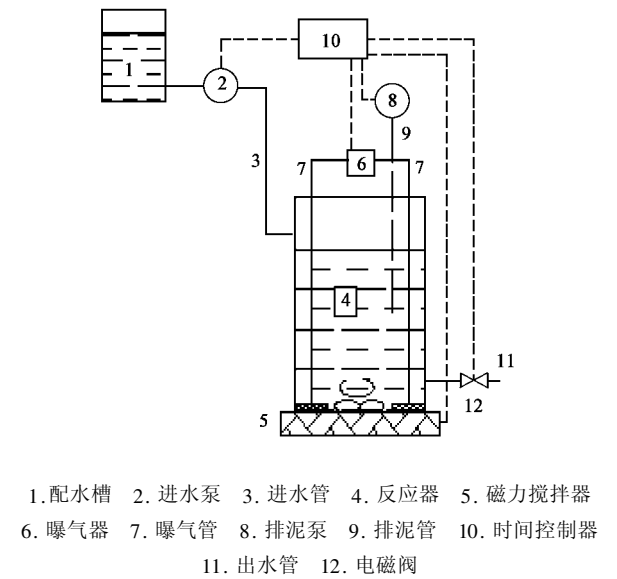


图 1 实验装置示意
Fig.1 Sketch map of the experiment devices

1.3 进水配制

用自配模拟生活污水进行实验室小试,配水水质见表 1.EBPR 过程中,SCFAs 的存在对于微生物高效除磷是十分必要的,为 PHA 合成提供了基质,而乙酸和丙酸是现实废水中最主要的 SCFAs,因此本实验以乙酸和丙酸为碳源.同时根据文献报道^[5, 6],

在长期驯化污泥的 SBR 反应器中,高丙酸比例的进水除磷效果比低丙酸比例的要好,所以本实验采用高丙酸比例的配水,乙酸/丙酸(C 的 mol 比,下同)为 0.1.COD 为 200 mg/L,进水磷浓度为 20 mg/L.2 个 SBR 反应器的起始 pH 值不同,SBR1 为 6.8,SBR2 为 7.6.

表 1 配水水质/mg·L⁻¹

Table 1 Composition of the feed/mg·L⁻¹

浓缩液	含量	微量元素	含量	磷液	含量
NH ₄ Cl	21	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.50	KH ₂ PO ₄	55.32
MgSO ₄ ·7H ₂ O	45	H ₃ BO ₃	0.15	K ₂ HPO ₄	41.49
MgCl ₂ ·6H ₂ O	80	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03		
CaCl ₂ ·2H ₂ O	21	KI	1.18		
酵母浸膏	10	MnCl ₂	0.12		
蛋白胨	61	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06		
硝化抑制剂	0.25	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.12		
		CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.15		
		EDTA	10.0		

1.4 分析方法

可溶性正磷酸盐(SOP)采用钼锑抗分光光度法;糖原采用蒽酮试剂法;PHA 采用 HP-4890 气相色谱仪测定,进样口温度 230℃,检测器温度 250℃,柱温 80℃,停留 2 min,以 8℃/min 程序升温到 120℃,停留 2 min;SCFAs 采用 HP-5890 气相色谱仪测定,进样口和检测器温度都是 200℃,柱温 105℃,停留 2 min,以 10℃/min 程序升温到 200℃,并停留 2 min;混合液悬浮固体(MLSS),混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)按标准方法测定.

2 结果与讨论

污泥经过一段时间,除磷效果达到稳定后,在一个运行周期不同时间点取水样,测试 SOP、SCFAs、PHA 以及糖原的浓度,作其随时间变化的曲线图(如图 2 与图 3 所示).

由图 2 和图 3 可见,2 个 SBR 在厌氧阶段都有明显的磷释放、有机酸吸收、糖原降解及 PHA 合成,并且有机酸在厌氧阶段全部被降解;在好氧阶段,发生磷吸收、PHA 降解及糖原合成.所有这些都是 EBPR 的典型特征.

2.1 SBR1 和 SBR2 中厌氧阶段的磷、糖原及 PHA 代谢量的比较

厌氧阶段磷、糖原、PHA 和有机酸的变化情况如表 2 所示.SBR1 和 SBR2 的释磷量(P/MLVSS,下同)分别为 1.09 mmol/g 和 1.20 mmol/g(62.05 mg/L 和

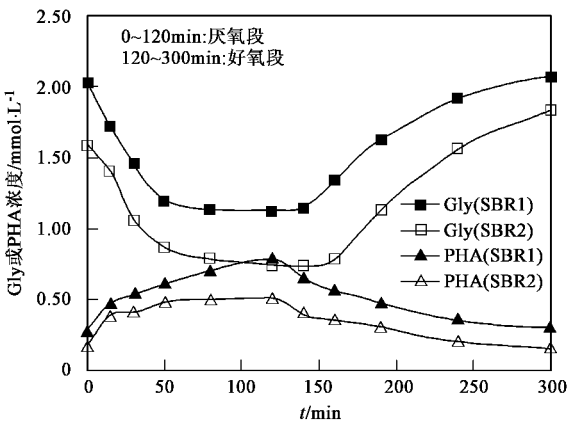


图2 SBR1 和 SBR2 中 SOP 以及 SCFAs 浓度随时间的变化

Fig.2 SOP and SCFAs variations in a typical anaerobic/aerobic cycle of two SBRs

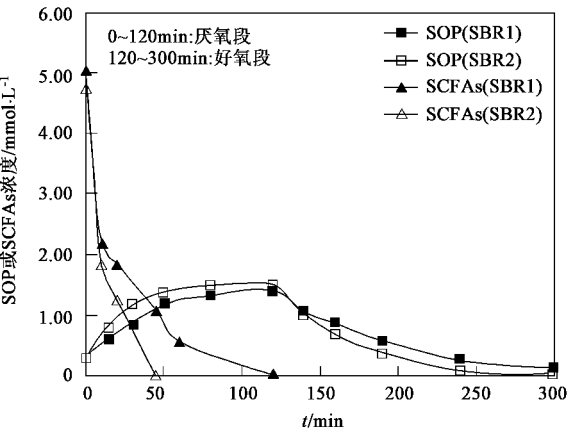


图3 SBR1 和 SBR2 中 PHA 以及糖原浓度随时间的变化

Fig.3 PHA and glycogen variations in a typical anaerobic/aerobic cycle of two SBRs

72.37 mg/L).同时,释磷量和有机酸吸收量(P/C, mol 比,下同)之比分别为 0.22 和 0.25.明显地,SBR2 比 SBR1 在厌氧阶段释放了更多的磷,表明在高起始 pH 条件下经过长期驯化的活性污泥,释磷量大于采用低 pH 值的活性污泥.

据文献报道,以下几个因素会对厌氧阶段的释磷量产生影响: pH 值^[7,8-10]、进水 SOP/SCFAs 比例^[11]、糖原降解量^[12]、进水乙酸和丙酸比例^[6]及 PAO 和 GAO 在反应器中占的比例^[3,8].

从表 2 可以看到,释磷量/有机酸的吸收量随着 pH 的升高而增长.因为在高 pH 值条件下微生物需要更多的能量来将水中的有机酸吸入细胞内,这样便导致了细胞内更多的聚磷被代谢,从而提高了释磷量.

表 2 厌氧阶段各指标变化

指标	SBR1	SBR2	SBR2/SBR1	SBR2-SBR1
释磷量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	1.09	1.20	1.11	0.12
释磷量/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	2.00	2.33	1.17	0.33
释磷量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	62.05	72.37	1.17	10.32
释磷量/有机酸吸收量	0.22	0.25	1.17	0.04
糖原降解量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.90	0.85	0.94	-0.06
糖原降解量/有机酸吸收量	0.18	0.18	0.99	0.00
释磷量/PHA 合成量	0.81	1.33	1.64	0.52
PHB 合成量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.10	0.08	0.86	-0.01
PHV 合成量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	1.24	0.82	0.66	-0.42
PHA 合成量/有机酸吸收量	0.27	0.19	0.71	-0.08

实验中,进水 SOP/SCFAs(P/C, mol 比,下同)的比例保持在 0.06,所以 SOP/SCFAs 比例并不是影响 2 个反应器中不同释磷量的因素.此外,SBR1 和 SBR2 中的乙酸/丙酸为 0.1,因此进水乙酸/丙酸比例也不是引起 2 个反应器不同的原因.

下面讨论不同的糖原降解量对于厌氧阶段释磷量的影响.PAO 在厌氧吸收和储存有机酸时需要能量(ATP)和还原力(NADH_2)^[12-14].其中,细胞内聚磷的代谢提供能量,糖原或者底物(有机酸)通过 TCA 循环提供还原力.当然,糖原的降解也会提供部分 ATP.因此,当更多的糖原被代谢的话,所需要降解的聚磷也就更少(假设糖原都是通过同一种方式被代谢掉,而 TCA 循环中的 ATP 产量不变),从而导致低比例的释磷量/有机酸吸收量.在本实验中,如表 2 所示,SBR1 和 SBR2 在厌氧阶段的糖原降解量(C/MLVSS,下同)分别为 0.72 mmol/g 和 0.68 mmol/g.由此可知,不同的糖原代谢量是导致 2 个反应器不同的释磷量的原因之一.

GAO 只通过降解细胞内的糖原提供 ATP 和还原力来将水中的 SCFAs 转化为 PHA,它们并不利用聚磷,所以反应器中 GAO 越多,厌氧阶段释磷量/有机酸吸收量就越低.SBR1 和 SBR2 中释磷量/有机酸吸收量分别为 0.22 和 0.25,同时释磷量/PHA 合成量(P/C, mol 比,下同)为 1.18 和 1.85,因此可以推测 SBR2 中的 PAO 生物量要比 SBR1 的多.

在厌氧末,SBR1 和 SBR2 中 PHA 合成量(C/MLVSS,下同)分别为 1.34 mmol/g 和 0.90 mmol/g,PHA 合成量/有机酸吸收量(C 的 mol 比,下同)分别为 0.27 和 0.19,SBR2 的 PHA 的合成量和合成效率都要比 SBR1 低.因为采用高比例丙酸/乙酸的配水,所以 2 个反应器合成的 PHA 都以 PHV 为主要成分,所占比例分别为 93% 和 91%.SBR2 比 SBR1 合成

PHA 量低的原因是糖原降解量的降低,这与文献报道的低糖原降解是导致低 PHA 的合成相一致^[6].

2.2 SBR1 和 SBR2 中好氧阶段的磷、糖原及 PHA 代谢量的比较

好氧阶段磷、糖原及 PHA 的变化情况如表 3 所示.在 SBR1 和 SBR2 中,PHA 的降解量分别为 1.28 mmol/g 和 0.95 mmol/g,糖原的合成量分别是 2.12 mmol/g 和 1.09 mmol/g.可见 PHA 降解得越多,相对应的糖原的合成量也越多.在表 3 中,SBR2 糖原合成量/PHA 降解量(C 的 mol 比,下同)为 1.14,SBR1 为 1.65,由此可以看出不同的起始 pH 对于好氧阶段糖原合成量/PHA 降解量的比例有着重要的影响.

据文献报道,PHA 降解得越多,污泥吸收的磷也越多^[1,15].但是,由表 3 中可见,SBR1 和 SBR2 的 PHA 降解量分别为 1.28 mmol/g 和 0.95 mmol/g,相对应的吸磷量为 1.30 mmol/g 和 1.48 mmol/g,可见更高的吸磷量并不对应更多的 PHA 降解量.同时,SBR2 的吸磷量/PHA 降解量比 SBR1 的高,分别为 1.56 和 1.01.所以,在好氧吸磷方面,用高 pH 驯化的污泥比用低 pH 驯化的污泥有更高的 PHA 利用率.

表 3 好氧阶段各指标变化

Table 3 Aerobic transformations in the tests

指标	SBR1	SBR2	SBR2/SBR1	SBR2-SBR1
PHA 降解量/mmole·g ⁻¹	1.28	0.95	0.74	-0.33
PHV 降解量/PHB 降解量	10.29	12.62	1.23	2.33
糖原合成量/mmole·g ⁻¹	2.12	1.09	0.51	-1.03
糖原合成量/PHA 降解量	1.65	1.14	0.69	-0.50
吸磷量/mmole·g ⁻¹	1.30	1.48	1.14	0.19
吸磷量/PHA 降解量	1.01	1.56	1.54	0.55

众所周知,PAO 体内储存的 PHA 在好氧阶段是用来补充厌氧阶段消耗的糖原、吸收水中的磷、维持生存以及自身的生长.如上所论,SBR2 中的糖原合成量小于 SBR1,因此 SBR2 的低 PHA 降解量并不影响其除磷效果.

据报道,GAO 在好氧阶段比 PAO 消耗更多的 PHA,合成更多的糖原^[4].所以,当反应器中 PAO 越多,PHA 降解量和糖原的降解量就越少,由此可以推断出 SBR1 中 PAO 的含量低于 SBR2.

2.3 除磷效果比较

如表 4 所示,SBR2 的释磷量和吸磷量都高于 SBR1,说明对于特定污泥更高的释磷量对应着更高的吸磷量.在好氧末,SBR2 中的 SOP 浓度远远低于 SBR1,分别为 0.02 mmol/g 和 0.11 mmol/g (1.15 mg/L 和 6.54 mg/L).除磷效果方面,SBR2 达到 93.67%,而 SBR1 只有 65.06%.

表 4 释磷量和吸磷量对除磷效果的影响

Table 4 Influences of SOP release and uptake on SOP removal in the experiments

指标	SBR1	SBR2	SBR2/SBR1	SBR2-SBR1
释磷量/mmole·g ⁻¹	1.09	1.20	1.11	0.12
吸磷量/mmole·g ⁻¹	1.30	1.48	1.14	0.19
吸磷量/释磷量	1.20	1.24	1.03	0.04
吸磷量-释磷量/mmole·g ⁻¹	0.21	0.28	1.33	0.07
好氧末 SOP 浓度/mg·L ⁻¹	6.54	1.15	0.18	-5.38
除磷效果/%	65.06	93.67	1.44	28.61

3 结论

(1)在厌氧阶段,pH = 7.6 的 SBR2 释磷量高于 pH = 6.8 的 SBR1.

(2)在好氧阶段,SBR2 降解的 PHA 量低于 SBR1,并且糖原合成量/PHA 降解量的比例要远远低于 SBR1.但是,SBR2 比 SBR1 吸收更多的磷.进一步的研究表明,SBR2 比 SBR1 合成的糖原少,因此其低 PHA 降解量并没有导致低吸磷量.在好氧末,SBR2 中的 SOP 浓度远远低于 SBR1,SBR2 的除磷效果达到 93.67%,SBR1 为 65.06%.

(3)SBR 反应器的起始 pH = 7.6 比 pH = 6.8 可以获得更高的除磷效果.可见,污水起始 pH 值对 EPBR 的除磷效果的影响是显著的;通过控制起始 pH 值可以达到显著提高污水除磷效果的目的.

参考文献:

[1] Filipe C D M, Daigger G T. Development of a revised metabolic model for the growth of phosphorus-accumulating organisms[J]. Water Environ. Res., 1998, 70: 67 ~ 79.

[2] 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 Res., 2005, 39 (15): 3727 ~ 3737.

[3] Filipe C D M, Daigger G T, Grady C P L. A metabolic model for acetate uptake under anaerobic conditions by glycogen accumulating organisms: stoichiometry, kinetics, and the effect of pH[J]. Biotech. Bioeng., 2001, 76: 17 ~ 31.

[4] Filipe C D M, Daigger G T, Grady C P L. Effects of pH on the rates of aerobic metabolism of phosphorus-accumulating and glycogen-accumulating organisms[J]. Water Environ. Res., 2001, 73: 213 ~ 222.

[5] Chen Y G, Randall A A, McCue T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid[J]. Water Res., 2004, 38 (1): 27 ~ 36.

[6] Chen Y G, Liu Y, Zhou Q, et al. Enhanced phosphorus biological removal from wastewater-effect of microorganism acclimatization with different ratio of short - chain fatty acids mixture [J]. Biochemical

- Engineering, 2005, **27**: 24 ~ 32.
- [7] Bond P L, Keller J, Blackall L L. Anaerobic phosphorus release from activated sludge with enhanced biological phosphorus removal: a possible mechanism of intracellular pH control [J]. Biotech. Bioeng., 1999, **63**: 507 ~ 515.
- [8] Filipe C D M, Daigger G T, Grady Jr C P L. Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs [J]. Biotech. Bioeng., 2001, **76**: 32 ~ 43.
- [9] Liu W T, Mino T, Matsuo T, *et al.* Biological phosphorus removal processes-effect of pH on anaerobic substrate metabolism [J]. Water Sci. Technol., 1996, **34**: 5 ~ 32.
- [10] Smolders G J F, Van Der Meij J, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Model of the anaerobic metabolism of the phosphorus removal process, stiochiometry, kinetics, and the effect of pH [J]. Biotech. Bioeng., 2001, **76**: 17 ~ 31.
- [11] Liu W T, Nakamura K, Matsuo T, *et al.* Internal energy-based competition between polyphosphate-accumulating and glycogen-accumulating bacteria in biological phosphorus removal reactors-effect of P/C feeding ratio [J]. Water Res., 1997, **31**: 1430 ~ 1438.
- [12] Mino T, Arun V, Tsuzuki Y, *et al.* Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal process [A]. In: Ramadori R (eds). Biological Phosphorus Removal from Wastewaters [M]. Oxford, UK: Pergamon Press, 1987. 27 ~ 38.
- [13] Comeau Y, Hall K J, Hancock R E W, *et al.* Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal [J]. Water Res., 1986, **20**: 1511 ~ 1521.
- [14] Lim S J, Choi D W, Lee W G, *et al.* Volatile fatty acids production from food wastes and its application to biological nutrient removal [J]. Bioprocess Eng., 2000, **22**: 543 ~ 545.
- [15] Gujer W, Henze M, Mino T, *et al.* The activated Sludge Model No.2: biological phosphorus removal [J]. Water Sci. Technol., 1995, **31**: 1 ~ 11.