

镁离子浓度对 SBR 生物除磷系统的影响

李幸¹, 高大文^{1,2*}, 刘琳¹

(1. 东北林业大学环境科学系, 哈尔滨 150040; 2. 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)

摘要:通过不投加镁离子(R1)、投加 8 mg/L 镁离子(R2)以及投加 24 mg/L 镁离子(R3), 分析镁离子对 SBR 生物除磷体系的影响. 结果表明, 适量镁离子的添加会加速聚磷菌的富集, 有助于维持生物除磷系统的稳定运行. 在稳定运行阶段, 镁离子不充足的系统(R1)磷酸盐去除率逐渐下降至 50% 以下, 系统呈恶化趋势, 而在镁离子充足的体系(R2 和 R3)中, 一直保持较好的磷酸盐去除效果, 磷酸盐去除率在 90% 以上, 同时磷酸盐的变化同镁离子的浓度变化呈现相似的趋势, R2 和 R3 的 Mg/P 值分别为 0.29~0.59 和 0.25~0.54. 在厌氧阶段, 镁离子浓度与 ORP 绝对值和相应的生物释磷量呈正相关性, 并且镁离子浓度随着磷酸盐的释放而增加; 在好氧阶段, 镁离子浓度随着磷酸盐的吸收而下降. 可见, 镁离子是生物除磷体系稳定运行的必要条件.

关键词:生物除磷; 镁离子; 序批式反应器(SBR); 水处理; 聚磷菌

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-2036-05

Effect of Magnesium Iron Content on the Biological Phosphorus Removal System in SBR

LI Xing¹, GAO Da-wen^{1,2}, LIU Lin¹

(1. Department of Environmental Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Water Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: This study investigated the effect of magnesium iron content on the enhanced biological phosphorus removal system, which performed differently at magnesium content of 0 mg/L, 8 mg/L and 24 mg/L (R1-R3). The results indicated appropriate Mg addition could enrich phosphorus accumulating organisms and keep stable running. During the steady state period, phosphorus removal rate declined to below 50% gradually, moreover, the system tended to deteriorate with the shortage of magnesium in R1. However, the system with appropriate magnesium kept the higher phosphorus removal rate (more than 90%). The statistical analysis of the experimental data also showed a strong correlation between Mg and phosphorus concentrations in R2 and R3, the ratios of Mg and P were 0.29-0.59 and 0.25-0.54 in two reactors respectively. In the anaerobic phase of EBPR, the magnesium content, the absolute value of ORP and the phosphates release had a correlation. Meanwhile, magnesium was released together with phosphates in the anaerobic phase, and that would uptake under aerobic conditions. Thus it was obvious that magnesium played a key role on the biological phosphorus removal system.

Key words: biological phosphorus removal; Mg²⁺; sequencing batch reactor (SBR); water treatment; phosphorus accumulating organisms

生物除磷是利用活性污泥中一系列聚磷微生物在厌氧释磷以及好氧缺氧段超量吸磷的特性, 将磷以聚合的形态储存在菌体内, 最终通过排出高磷污泥, 达到从污水中除磷的效果^[1-3]. 与化学除磷相比, 生物除磷工艺具有节省化学药剂的投加、降低污泥产量以及提高污泥的脱水性等优点^[4,5]. 因此, 生物除磷工艺在实际工程中得到了广泛应用. 但是, 生物除磷工艺也存在其不足之处, 例如系统启动时间较长、稳定性能较差等^[6,7]. 近年来, 随着对生物除磷工艺研究的逐渐深入, 研究结果指出进水碳源、污泥龄、温度、pH 以及水中的金属离子等对生物除磷系统均有一定的影响^[8,9]. 而在这些因素中, 金属离子(特别是镁离子)被认为是生物除磷工艺启动和稳定运行的重要影响因素^[10,11]. 在生物除磷过程中

镁离子浓度与磷酸盐量存在一定的关系, 镁离子作为聚磷酸盐的反价离子参与生物除磷而不是化学除磷过程^[12]. Rickard 等^[13]也指出镁离子在磷酸盐的胞内运输过程以及维持胞内聚磷酸盐的稳定性方面会起到重要作用. 然而, 镁离子浓度对 SBR 中生物除磷过程及运行效果的影响还不明确, 并且镁离子浓度对生物除磷系统的实时控制参数影响的研究还鲜见报道. 因此, 本研究通过分别投加不同浓度的镁离子, 在前人研究的基础上, 通过维持相同的运行条

收稿日期: 2010-07-21; 修订日期: 2010-09-23

基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项研究基金项目 (2005044)

作者简介: 李幸(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制及环境微生物技术.

* 通讯联系人, E-mail: dawengao@gmail.com

件,探讨了镁离子缺乏,适量以及过量条件下对生物除磷体系释磷吸磷过程的影响,同时分析了实时控制参数的变化与镁离子浓度的关系,以期为生物除磷技术进一步的应用和发展提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设备与试验用水

试验采用 3 个相同的 SBR 反应器,反应器为有机玻璃制成,有效容积 15 L. 反应器采用鼓风曝气,转子流量计调节曝气量. 试验用水采用人工配置,配水成分见表 1. 配水以自来水为水源,水源硬度低于 5 mg/L. 3 个反应器的镁离子投加量分别为 0、8 和 24 mg/L.

表 1 试验模拟废水成分

Table 1 Influent concentrations and characteristics

模拟废水成分		微量元素组成	
基质种类	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	微量元素	浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
COD($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	200 ~ 300	FeCl_3	1.5
$\text{N}(\text{NH}_4\text{Cl})$	15	CuSO_4	0.03
$\text{P}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$	8 ~ 10	KI	0.18
KCl	18	ZnSO_4	0.12
碱度	60	CoSO_4	0.32
微量元素	1 mL/L	EDTA	10

1.2 运行方式和接种污泥

试验在厌氧/好氧交替的方式下运行,厌氧 2.5 h,好氧 3 h. 好氧阶段反应器的溶解氧量控制在 4 ~ 5 mg/L. 反应器运行在室温下进行,污泥龄控制在 7 d. 试验污泥采用本试验组纯曝气系统的污泥作为接种污泥,污泥接种量为 3 000 mg/L.

1.3 分析项目与方法

试验中 COD、磷酸盐、MLSS、污泥中镁离子浓度等测定均按照国家环境保护总局颁发的标准方法进行分析^[14]. pH 和 ORP 值分别采用 pH 计(pHS-25)和氧化还原电位仪(HI-211)测定。

2 结果与讨论

2.1 聚磷菌污泥的驯化培养

由于本试验的接种污泥取自纯曝气系统,在整个体系中好氧菌占据绝大多数,而这些微生物的生长需要一定量的磷酸盐,因此在反应器运行的前 3 d,3 个系统都实现了良好的除磷效果,如图 1 所示,磷酸盐去除率基本都在 95% 以上,但是第 4 d 开始 3 个系统出水效果变差. R1 系统磷酸盐的去除率在第 4 d 下降为 83.17%,随后在第 7 d 降至 50%,出水磷浓度也有所上升,出水磷浓度达到了 4.4 mg/L. 同时, R2 和 R3 系统也出现了除磷效率下降的状况,但下降幅度比 R1 要小, R2 的磷酸盐去除率降至 72%, R3 的去除率为 71%,而出水磷浓度也同 R1 一样有了明显的升高. 这表明,在厌氧/好氧交替运行下,使一部分好氧菌淘汰,聚磷菌在逐渐增加。

有研究指出,新生聚磷菌体需要先吸收一定底物形成 PHA 和糖原储备之后才能在厌氧阶段释放磷,好氧阶段吸收磷,即需要经过一段“积累期”,才开始行使除磷能力^[15, 16]. 这也在磷酸盐去除效果上得以体现,去除率下降 7 d 后,3 个系统出水的磷浓度又开始下降,去除效果日渐改善, R1 的磷酸盐去

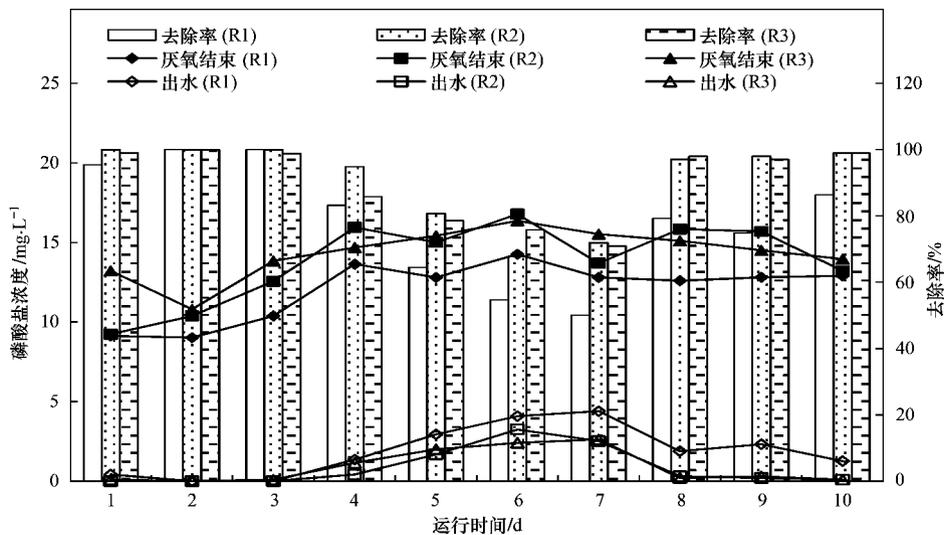


图 1 驯化培养阶段磷酸盐的去除情况

Fig. 1 P removal rate during the process of start-up

除率在反应第10 d已经恢复至86.34%，这与Schönbom等^[12]研究的结果相似，即没有镁离子额外投加的条件下，系统仍有部分盐的去除。同时，R2和R3的磷酸盐去除率已经达到了98%。可见，聚磷菌正在逐渐成为3个系统的优势菌群。R1系统磷酸盐的去除率相对较低，出水也相对偏高，而R2和R3的出水磷酸盐浓度基本维持在1 mg/L以下，同时R1释磷量也低于R2和R3。从这一阶段可以看出，镁离子的投加，有助于生物除磷系统中聚磷菌的富集。

2.2 稳定阶段磷酸盐去除情况

聚磷菌逐渐成为优势菌群之后，在长时间的运行中，R1系统磷酸盐的去除率开始下降，从第11 d的74.74%逐渐下降至50%以下，出水磷浓度也一

直很高，到试验截止，出水磷浓度仍为5.77 mg/L，磷酸盐去除率仅为42.64%，除磷系统逐渐恶化。而在充足镁离子浓度投加的体系，由于提供了足量的镁离子，因此在长期的运行中，系统一直保持良好稳定的除磷效果，同时，厌氧段磷酸盐的释放量和吸收量较大，R2和R3这2个系统的出水磷浓度都保持在1 mg/L以下，磷酸盐去除率相差不大，都在90%以上，实现了较好的磷酸盐去除效果(图2)。这说明在释磷吸磷反应过程中，镁离子可作为酶促剂参与聚磷酸盐的合成和分解，镁离子的缺乏会使聚磷酸盐的合成和分解反应受阻，从而引起磷酸盐去除率的降低^[17]。同时也表明镁离子浓度越大，其相应的磷酸盐去除率也就越高^[12]。

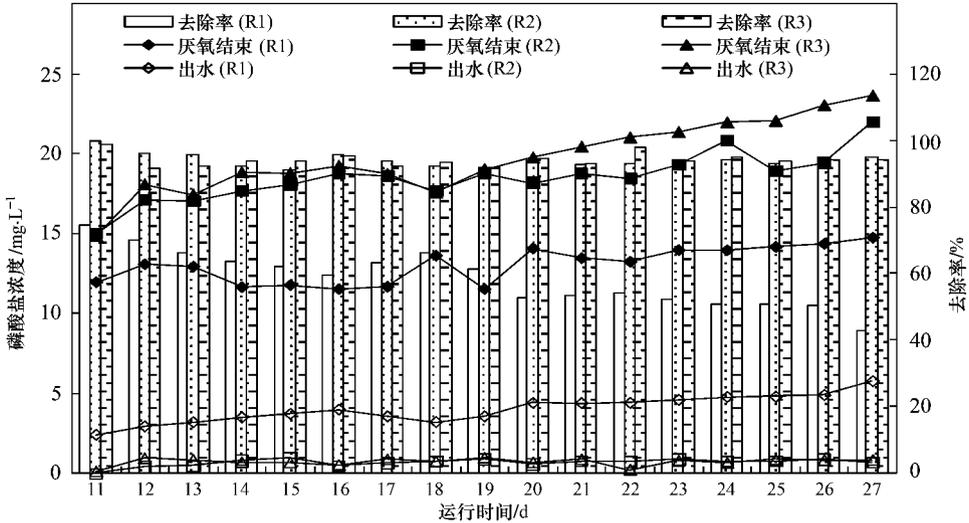


图2 不同镁离子浓度对生物除磷系统稳定运行的影响

Fig.2 Effect of Mg^{2+} content on the stability operation of BPR

2.3 生物除磷系统中镁离子含量变化情况

金属阳离子尤其是镁离子在生物除磷中的作用不容忽视，镁离子作为一种酶促剂，不仅参与多聚磷酸盐的生物合成和能量的转移。同时，聚磷酸盐的分解也需要酶的参与，这些酶的产生也取决于金属阳离子，而镁离子作为聚磷酸盐的反价离子也参与了这一反应^[7]。由此可知，镁离子参与生物除磷中磷酸盐的释放和吸收过程。

镁离子浓度会随着磷酸盐的释放而增加，也随着磷酸盐的吸收而下降^[17, 18]。由图3可知，3个系统的镁离子浓度也有相同的变化。对入水后系统进行瞬时取样，R1的入水镁离子浓度为3.2 mg/L，与自来水中的浓度相一致，出水仅为2.3 mg/L，同时磷酸盐还有4.77 mg/L的剩余；除去自来水中本身

含有的3.2 mg/L镁离子，R2系统的入水和出水镁离子分别为11.4 mg/L和7.87 mg/L，镁离子入水和出水两者差距不大；R3的入水和出水镁离子浓度分别为37.8 mg/L和33.2 mg/L，都远远高于入水镁离子24 mg/L，镁离子过量的投加产生了镁离子的累积。由此可见，生物除磷系统中镁离子的投加是十分必要的。镁离子浓度的不充足，会使整个系统除磷状况不佳；而过量的镁离子又会产生镁离子的累积，从而浪费能源。此外，数据分析可发现，在镁离子充足的系统，磷酸盐的变化同镁离子的浓度变化呈现了一定的相关性，R2和R3的Mg/P值在一个相似的范围，其分别为0.29~0.59和0.25~0.54，而R1的Mg/P值仅为0.06~0.1。因此，笔者认为在活性污泥体系中Mg/P值变化范围在0.2~0.6区间

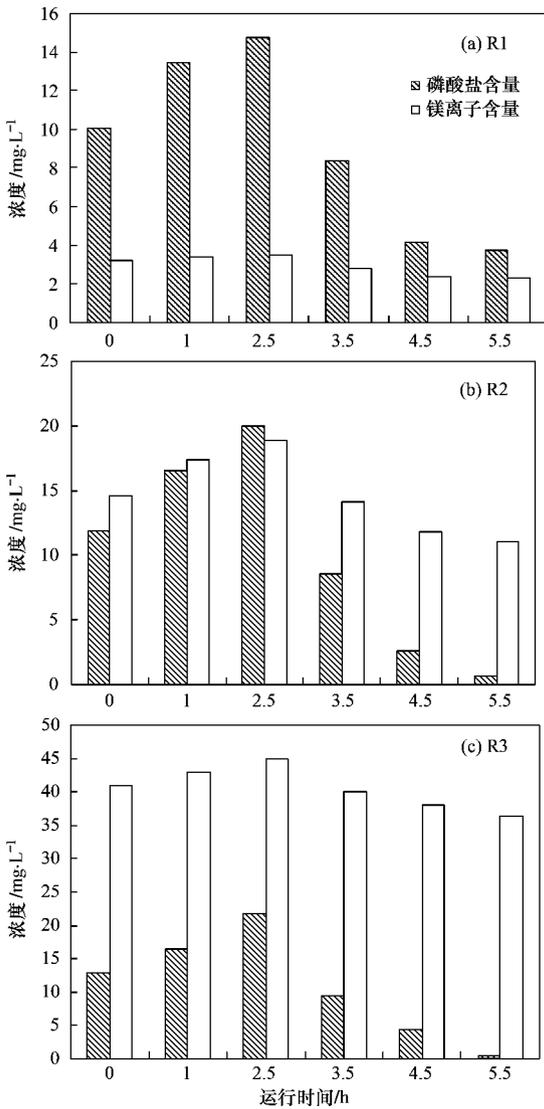


图3 生物除磷系统运行中镁离子浓度变化

Fig. 3 Changes of Mg²⁺ content in the operating of BPR

内时,生物除磷系统磷酸盐去除率效果较好^[19].

2.4 生物除磷系统运行参数的比较分析

pH 和 ORP 对生物除磷的效果有着极其重要的影响. 随着释磷吸磷反应的进行, pH 和 ORP 都有其各自的变化趋势, 从而反映生物除磷体系磷酸盐变化情况.

生物除磷的各个过程如厌氧磷释放、好氧磷吸收等都存在着各自反应的最佳 pH 值范围. 当 pH 值过低时, 厌氧磷释放的效果不理想; 而 pH 值过高时, 厌氧环境下代谢有机基质所需要的能量增加, 而且可能出现磷酸盐沉淀^[8]. 本试验的入水 pH 值控制在中性, 由图 4 可知, 3 个系统的 pH 值变化幅度基本相同, 都是在反应前 15 min 时, pH 值会迅速下降至一个平台, 且随着氧气的注入 pH 值不断上升,

至反应结束最大 pH 值都保持在 8 以下(由于化学除磷过程在 pH 高于 8 时才会发生^[20], 因此可以排除化学除磷对试验的影响). 3 个系统的 pH 值没有较明显的区别. 同时, 根据生物除磷的机制, 厌氧条件下由于污水中的酸性发酵, 大部分溶解性有机物以乙酸和脂肪酸的形式存在^[21]. 本试验所用基质为葡萄糖, 当厌氧前期, 葡萄糖被快速降解成低分子有机酸, 这也就导致了系统在厌氧前期 pH 值的下降, 由于 3 个系统的有机酸浓度都是相同的, 所以 pH 值变化趋势也是相似的. 同时, 由图 4 可知, pH 值在生物除磷系统中很难作为实时控制的一个指标.

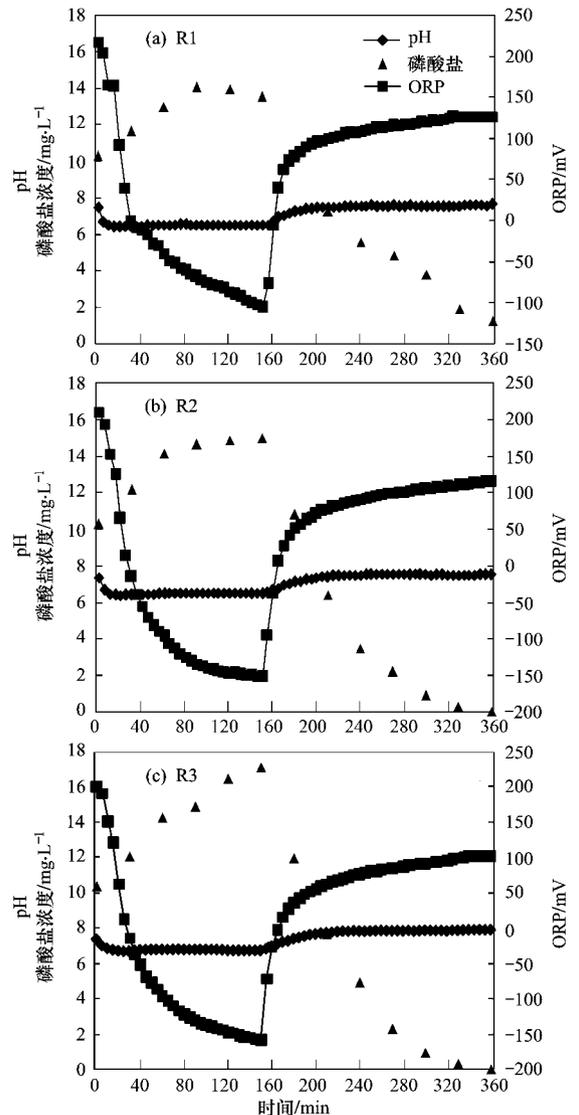


图4 典型周期内不同镁离子浓度条件下 pH 和 ORP 变化情况

Fig. 4 Changes of pH and ORP under different Mg²⁺ content in one typical cycle

由于生物除磷中厌氧段的溶解氧含量一般都小于 0.2 mg/L, 所以通常用氧化还原电位(ORP)来度

量. 在厌氧阶段 ORP 值迅速下降至负值, 在好氧阶段, 随着氧气的注入, ORP 值逐渐变为正值, 当 ORP 值为正值时聚磷菌不释磷, 而当 ORP 值为负值时绝对值越高则其释磷能力就越强^[22]. 本试验在线监测数据也表明, 3 个系统的 ORP 值都是在 30 min 时变为负值, 但投加镁离子足量的 R2 和 R3 在厌氧段 ORP 的绝对值一直都是 R1 的 2 倍左右. 这说明厌氧阶段 ORP 值为负值时绝对值越高, 相应的释磷量也就越大. 因此, ORP 值和磷含量之间呈现良好的相关性, 能直观地反映磷酸盐浓度的变化, 从而能定量反映聚磷菌的性能特征, 可把它作为厌氧释磷过程变化的一个实时指标.

3 结论

(1) 在生物除磷系统的启动阶段, 充足的镁离子会使聚磷菌快速富集, 而镁离子不充足的系统在长期运行过程中, 会呈现除磷效果不佳, 磷酸盐去除率下降, 除磷恶化的趋势.

(2) 镁离子充足的系统, 磷酸盐的变化同镁离子浓度变化呈现了相似的范围, 表明活性污泥体系中 Mg/P 值变化范围在 0.2 ~ 0.6 区间内时, 生物除磷系统磷酸盐去除效果较好.

(3) 厌氧阶段, 镁离子投加浓度与 ORP 的绝对值以及释磷量呈正相关性. 镁离子参与生物除磷中释磷吸磷过程, 并随着磷酸盐的释放镁离子浓度也相应增大, 磷酸盐吸收镁离子浓度也随之下降.

参考文献:

- [1] 张自杰, 林荣忱, 金儒霖. 排水工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000. 326-334.
- [2] Daumer M L, Beline F, Guiziou F, *et al.* Influence of pH and biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater [J]. *Biosystems Engineering*, 2007, **96**:379-386.
- [3] 彭永臻, 刘智波, Takashi M, 等. 污水强化生物除磷的生化模型研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2006, **22**: 1-5.
- [4] 周可新, 许木启, 曹宏. 生物除磷活性污泥系统微生物学研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 2005, **11**: 638-641.
- [5] Alistair B, Steven P, Andy S. Enhanced biological phosphorus removal for high-strength wastewater with a low rbCOD:P ratio [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**:1236-1241.
- [6] Mulkerrins D, Dobson A D W, Colleran E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters [J]. *Environment International*, 2004, **30**: 249-259.
- [7] Janssen P M J, 等著, 祝贵兵, 彭永臻, 译. 生物除磷设计与运行手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. 224-236.
- [8] 蔡天明, 蔡舒, 宁强, 等. 影响 EBPR 系统生物除磷的主要因素[J]. *环境工程*, 2008, **26**(5): 74-76.
- [9] Cashman K D, Flynn A. Optimal nutrition: calcium, magnesium and phosphorus[J]. *Proceedings of the Nutrition Society*, 1999, **58**:477-487.
- [10] Imai H, Endoh K, Kozuka T. Magnesium requirement for biological removal of phosphate by activated sludge[J]. *Journal of Fermentation Technology*, 1988, **66**:657-666.
- [11] Pattarkine V M, Randall C W. The requirement of metal cations for enhanced biological phosphorus removal by activated sludge [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40**:159-165.
- [12] Schönborn C H, Bauer H D, Röske I. Stability of enhanced biological phosphorus removal and composition polyphosphates granules [J]. *Water Research*, 2001, **35**:3190-3196.
- [13] Rickard L F, McClintock S A. Potassium and magnesium requirements for enhanced biological phosphorus removal from wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 1992, **25**: 2203-2206.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 尹军, 王晓玲, 吴相会, 等. 低 C/N 条件下 MUCT 工艺的反硝化除磷特性[J]. *环境科学*, 2007, **28**(11):2478-2483.
- [16] 亢涵, 王秀衢, 李楠, 等. 生物除磷系统启动期聚磷菌的 FISH 原位分析与聚磷特性[J]. *环境科学*, 2009, **30**(1):80-84.
- [17] Machnika A, Suschka J, Grübel K. The importance of potassium and magnesium ions in biological phosphorus removal from wastewater [EB/OL]. <http://www.lwr.kth.se/orskknin gsprojekt/Polishproject/JPS12MSG.pdf>.
- [18] Jonsson K, Johansson P, Lee N, *et al.* Operational factors affecting enhanced biological phosphorus removal at the wastewater treatment plant in Helsingborg, Sweden [J]. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(1-2):67-74.
- [19] Barat R, Montoya T, Seco A, *et al.* The role of potassium, magnesium and calcium in the enhanced biological phosphorus removal treatment plants[J]. *Environmental Technology*, 2005, **26**:983-992.
- [20] 王亚宜, 王淑莹, 彭永臻. MLSS、pH 及 NO₂⁻-N 对反硝化除磷的影响[J]. *中国给水排水*, 2005, **21**(7):47-51.
- [21] 田淑媛, 杨睿, 王景峰, 等. 生物除磷及其生化机理研究 [J]. *中国给水排水*, 2001, **17**(1):71-73.
- [22] Cui Y W, Wang S Y, Li J. On-line monitoring for phosphorus removal process and bacterial community in sequencing batch reactor [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, **17**:484-492.