

NO₂⁻-N、MLSS 对反硝化脱氮除磷的影响

吕娟

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 通过对实验室培养的富集反硝化聚磷菌活性污泥在不同电子受体条件、不同 MLSS 条件下进行缺氧批式试验,研究了 NO₂⁻-N 作为电子受体时对反硝化脱氮除磷的影响,并与 NO₃⁻-N 作为电子受体时进行比较。同时分析了 MLSS 对反硝化脱氮除磷的影响。结果表明:NO₂⁻-N 可作为电子受体被 DPAOs 利用,但是过量的 NO₂⁻-N 会对吸磷产生抑制作用;NO₂⁻-N 作为电子受体可能同时参与了反硝化除磷和常规的内源反硝化。此外,增加活性污泥浓度 (MLSS) 可提高缺氧吸磷速率,但过高的污泥浓度会导致单位污泥的吸磷速率降低,因此需合理控制反硝化除磷中的 MLSS。

关键词: 反硝化; NO₂⁻-N; 活性污泥浓度; 脱氮除磷

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)05-0207-04

Effect of NO₂⁻-N and MLSS on denitrifying phosphorus removal

LÜ Juan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The paper studied the effect of NO₂⁻-N on denitrifying phosphorus removal by DPAOs in batch tests in different conditions of electron and MLSS and compared the result with that of NO₃⁻-N as electron acceptor. The results showed that NO₂⁻-N can be taken as electron acceptor used by DAOs for denitrifying phosphorus removal, phosphorus uptake inhibition is induced by excessive NO₂⁻-N. Moreover, NO₂⁻-N as electron acceptor might be involved in denitrifying phosphorus removal and endogenous denitrification at the same time. The result shows that the increase of MLSS can improve anoxic phosphorus removal, while excessive mixed liquid suspended solids (MLSS) will reduce phosphorus uptake rate of unit sludge. So it is necessary to reasonably control MLSS concentration in denitrifying phosphorus removal.

Key words: denitrification; NO₂⁻-N; MLSS; denitrification and phosphorus removal

1 研究背景

反硝化聚磷菌 (DPAOs) 是一类特殊的聚磷菌 (PAOs), 该类微生物可利用氧气或硝酸盐作为电子受体, 其基于胞内聚羟基脂肪酸酯 (PHAs) 和糖原的生物代谢作用与传统 A/O 法中的 PAOs 相似^[1-3]。DPAOs 可以硝酸盐为电子受体, 且不需在反硝化阶段提供外加碳源, 因此磷的去除就可在缺氧反硝化脱氮的同时得以实现, 实现“一碳两用”, 同时减少好氧吸磷曝气时消耗的能量。NO₂⁻ 是 NO₃⁻ 还原过程的中间产物, 理论上来说, NO₂⁻-N 在反硝化除磷过程中可作为电子受体, 但是对于 DPAOs 能否利用 NO₂⁻-N 作为电子受体反硝化吸磷以及 NO₂⁻-N 对反硝化吸磷的抑制程度如何尚未统一^[4-6]。为深入研

究 NO₂⁻ 对反硝化脱氮除磷的影响, 本试验采用实验室 SBR (序批式活性污泥法) 反应器培养的富含 DPAOs 活性污泥考察了 NO₂⁻-N 作为电子受体时对反硝化脱氮除磷的影响, 并与 NO₃⁻-N 作为电子受体时进行比较, 此外, 还分析了 MLSS (活性污泥浓度) 对反硝化除磷过程的影响, 旨在为反硝化脱氮除磷工艺的推广提供控制参数。

2 试验材料与方法

2.1 SBR 反应器

SBR 反应器为直筒形, 高 0.3 m, 内径为 0.14 m, 有效容积约 4.5 L, 置于 20℃ 恒温室内。接种污泥取自上海市某污水处理厂, 进水采用人工配水, 水质指标理论值为: COD 400 mg/L, 氨氮 25 mg/L, 总

磷 10 mg/L。调节进水 pH 值为 7.0,同时投加适量含 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等微量元素的矿物盐溶液。进水方式为:由蠕动泵泵入反应器,进水 15 min,每次进水 2 L。静置沉淀后排出 2 L 上清液。通过好氧末排泥将泥龄控制在 16 d,污泥浓度 (MLSS) 保持在 3 500 ~ 4 500 mg/L。

SBR 反应器在厌氧—好氧的条件下稳定运行 2 个月,随后在 A(厌氧)O(好氧)SBR 好氧段中引入缺氧段(1 ~ 1.5 h)以促使 DPAOs 的生长,同时调整厌氧段的时间以及厌氧、好氧的交替次数。最终运行模式包括厌氧(含进水)1.5 h,好氧 1 h,缺氧 1 h,好氧 20 min,缺氧 1 h,好氧 20 min 以及 1 h 的静置沉淀、排水。

2.2 NO_2^- 对反硝化脱氮除磷的影响试验

20℃下,取 SBR 反应器厌氧末期混合液 3.2 L,采用 0.9% NaCl 溶液清洗两遍,弃去上清液。将污泥悬浮于 3.2 L 溶液中,投加适量 KH_2PO_4 使溶液中 PO_4^{3-} -P 浓度为 40mg/L 左右,微量元素浓度与反应器进水相同。将混合液等量分置于四个烧杯中(1# ~ 4#),并测定污泥浓度,污泥浓度以 VSS(即 MLVSS,混合液挥发性悬浮固体浓度)记。在 1# 烧杯中加入适量 KNO_3 ,使溶液中 NO_3^- -N 浓度达 5 mg/L;分别向 2# ~ 4# 烧杯中加入不同量 KNO_2 ,使 3 个烧杯中 NO_2^- -N 浓度分别为 5、10、20 mg/L,采用磁力搅拌 3 h,同时用密封盖将烧杯密封,保证缺氧状态。在 3 h 内取样测定 NO_2^- -N 浓度、 NO_3^- -N 浓度、 PO_4^{3-} -P 浓度随时间的变化。

2.3 MLSS 对反硝化脱氮除磷的影响试验

取 SBR 反应器厌氧末期污泥混合液 3.2 L,用 0.9% 的 NaCl 溶液清洗两遍后,弃去上清液,将污泥悬浮于 2.4 L 溶液中,保证该溶液尽量不含有有机物,并含有满足微生物生长所需的少量氮、磷元素,其余微量元素浓度与反应器进水相同,并测定混合液污泥浓度。向 4 个烧杯中投加不等量的污泥,同时加入适量 KH_2PO_4 、 KNO_3 使四烧杯中 PO_4^{3-} -P 浓度均约为 33 mg/L, NO_3^- -N 浓度均约为 32 mg/L。测得 4 个烧杯中 MLSS 值分别为 6 000、3 200、1 600、780 mg/L,分别记为 5#、6#、7#、8#。将烧杯加盖密封,磁力搅拌 3 h,测定 NO_3^- -N 浓度、 PO_4^{3-} -P 浓度随时间的变化。

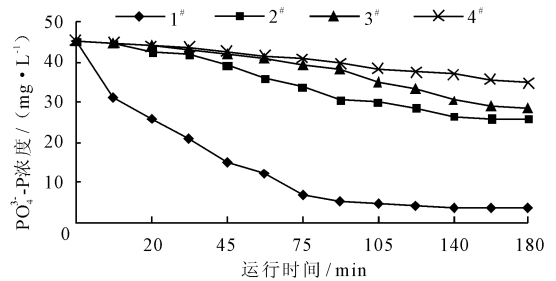
2.4 分析方法

NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P、MLSS、MLVSS 等,分析方法采用《水和废水监测分析方法》(第三版)^[7]。

3 试验结果与讨论

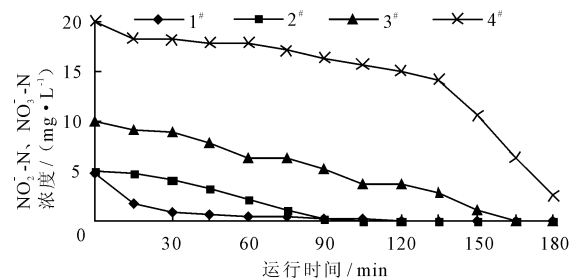
3.1 NO_2^- 对反硝化脱氮除磷的影响

图 1 为不同电子受体(NO_2^- -N、 NO_3^- -N)时的反硝化除磷效果。如图所示,当电子受体为 NO_3^- -N(1#)时,溶液中的正磷(PO_4^{3-} -P)可被快速去除,反应 3 h 去除率可达 92.2%,表明试验污泥具有较好的反硝化除磷能力。当以 NO_2^- -N(2# ~ 4#)为电子受体时,正磷的去除速率明显下降。随着 NO_2^- -N 起始浓度由 5 mg/L 增加至 20 mg/L,正磷的去除率也由 42.5% 降至 23.3%。试验结果表明,尽管 NO_2^- -N 可作为电子受体参与反硝化除磷,但随着 NO_2^- -N 的增多却导致除磷率下降。因此可知 NO_2^- -N 含量的增加会影响反硝化除磷,但 NO_2^- -N 浓度高达 20 mg/L 时并未完全抑制吸磷。国内外学者已针对 NO_2^- 对反硝化脱氮除磷的影响作了研究^[8-10],但是实验结果表明 NO_2^- 对反硝化吸磷产生抑制作用的浓度上限都不一致,分析其原因主要有:①各研究所使用活性污泥初始性质不同;②各批式试验中 VSS 不同。因此,今后在评价 NO_2^- 对反硝化脱氮除磷的影响时应结合污泥的浓度和性质来进行分析。



(1# [NO_3^- -N]₀ = 5 mg/L, 2# [NO_2^- -N]₀ = 5 mg/L, 3# [NO_2^- -N]₀ = 10 mg/L, 4# [NO_2^- -N]₀ = 20 mg/L, VSS = 2964 mg/L)

图 1 不同硝态氮浓度下的反硝化除磷效果



(1# [NO_3^- -N]₀ = 5 mg/L, 2# [NO_2^- -N]₀ = 5 mg/L, 3# [NO_2^- -N]₀ = 10 mg/L, 4# [NO_2^- -N]₀ = 20 mg/L, VSS = 2964 mg/L)

图 2 不同硝态氮浓度下的反硝化效果

不同硝态氮浓度下,反硝化除磷过程中硝态氮浓度的变化如图2所示,可见采用 NO_3^- -N 作为电子受体,反硝化过程进行的更快,换言之, NO_3^- -N 更易作为电子受体被微生物利用进行反硝化脱氮。而当采用 NO_2^- -N 作为电子受体时(2[#]、3[#]、4[#]),随着起始硝态氮浓度的提高,反硝化脱氮量也随之增加,对比图1可发现除磷率却呈下降趋势。表明利用 NO_2^- -N 作为电子受体进行反硝化除磷,可能只有少部分 NO_2^- -N 参与了除磷过程,而剩余的大部分电子受体则被用于常规的内源反硝化。值得注意的是,试验进行75分钟时2[#]中 NO_2^- -N 已被完全消耗,但仍显示有缓慢的吸磷作用(图1中2[#]曲线),其原因可能是尽管水中未监测出 NO_2^- -N,但实际上 NO_2^- -N 已被污泥吸收在体内进行吸磷,两者之间可能存在一定的滞后。

表1 不同亚硝态氮起始浓度前60 min内反硝化、吸磷速率

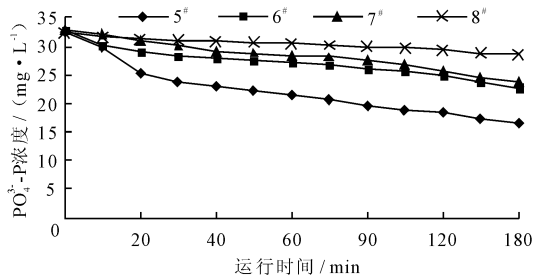
序号	硝态氮起始浓度	mg/L, mg/h	
		单位质量 VSS(g) 反硝化速率	单位质量 VSS(g) 吸磷速率
1 [#]	$[\text{NO}_3^- \text{-N}]_0 = 5$	1.49	10.9
2 [#]	$[\text{NO}_2^- \text{-N}]_0 = 5$	1.02	3.39
3 [#]	$[\text{NO}_2^- \text{-N}]_0 = 10$	1.25	1.69
4 [#]	$[\text{NO}_2^- \text{-N}]_0 = 20$	0.74	1.29

如表1所示,无论是反硝化脱氮还是吸磷, NO_3^- -N 均比 NO_2^- -N 具有优势。上文中已分析,相比 NO_3^- -N 反硝化除磷, NO_2^- -N 可能更多参与在常规内源反硝化过程,因此反硝化速率可能更易受到内源反硝化过程的影响。 NO_2^- -N 作为电子受体时, NO_2^- -N 为10 mg/L时,反硝化速率最高。这可能与内源反硝化所需的 C/N 比条件有关,而不是单纯的随 NO_2^- -N 起始浓度的变化给改变。对于吸磷速率而言,要受电子供体(胞内贮存的 PHAs)和电子受体(NO_2^- -N)的双重影响。表1中所示, NO_2^- -N 起始浓度越高,则吸磷速率越低,表明虽然 NO_2^- -N 可作为电子受体被 DPAOs 利用,但是过量的 NO_2^- -N 会对吸磷产生抑制作用。

3.2 MLSS 对反硝化脱氮除磷的影响试验

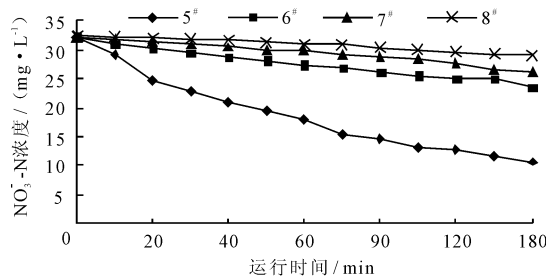
微生物是活性污泥处理系统的核心,只有合理控制 MLSS 值才能保证活性污泥系统正常运行。理论上, MLSS 值越高,污泥中 DPAOs 的含量越多,系统反硝化吸磷的效果越好。如图3所示,虽然四个批次试验的试验条件基本相同,但是由于8[#]烧杯中微生物数量较少,污泥浓度仅为784 mg/L,使得其

初始吸磷速率明显小于其他3个。5[#]烧杯中 MLSS 值较高,微生物量大,无论是除磷速率还是吸磷总量都高于其他3个。表明活性污泥浓度的增加,会引起单位时间内吸磷量的提高。由此可知,适当提高系统污泥浓度,可缩短除磷所需的时间。



(5[#] MLSS = 6000 mg/L, 6[#] MLSS = 3200 mg/L, 7[#] MLSS = 1600 mg/L, 8[#] MLSS = 780 mg/L)

图3 MLSS 对反硝化除磷的影响



(5[#] MLSS = 6000 mg/L, 6[#] MLSS = 3200 mg/L, 7[#] MLSS = 1600 mg/L, 8[#] MLSS = 780 mg/L)

图4 MLSS 对反硝化除磷过程中 NO_3^- -N 的影响

如图4所示,不同 MLSS 浓度的反硝化情况并不与除磷情况一致。由于5[#] MLSS 浓度最高, NO_3^- -N 去除速率及去除量都具有明显优势。8[#] MLSS 浓度最低,因此反硝化的效果最差, NO_3^- -N 去除率仅为10.7%。

表2 不同 MLSS 前60 min内反硝化、吸磷速率

序号	MLSS	mg/L, mg/h	
		单位质量 VSS(g) 反硝化速率	单位质量 VSS(g) 吸磷速率
5 [#]	6000	3.17	2.50
6 [#]	3200	2.14	2.42
7 [#]	1600	2.08	3.65
8 [#]	780	2.19	3.23

表2中统计了不同 MLSS 浓度下的反硝化、吸磷速率。就吸磷速率而言,虽然随着污泥浓度的增加,吸磷速度也随之提高,但单位污泥的吸磷速率并未随之增高,过高的污泥浓度其比吸磷速率反而降低,表明污泥浓度过高,可能会降低单位污泥的吸磷

效率。就反硝化而言,四者的差异也显而易见。在缺氧反应前 60 min 内,5[#]单位污泥反硝化速率为最高,6[#]、7[#]、8[#]比较接近。由此可见,将 MLSS 提高至一定浓度(6000 mg/L)才可能显著提高反硝化速率。但过高的 MLSS,不仅会给污泥的沉淀分离带来一定困难,也会增加剩余污泥的处置费用。因此,在反硝化脱氮除磷工艺的设计中,选择合适的 MLSS 应从脱氮、除磷以及实际运行成本多方面综合考虑。此外,值得注意的是,7[#]虽然 MLSS 浓度高于 8[#],但脱氮速率却低于 8[#],分析其原因可能为反硝化过程易受到 C/N 的影响。反硝化脱氮除磷过程中所利用的碳源即为 DPAOs 胞内贮存 PHAs,而该过程中是否还包括常规的内源反硝化尚未明确。如果同时存在常规的内源反硝化,普通的反硝化菌则将与 DPAOs 竞争内碳源。MLSS 浓度越高,即微生物量越多,内碳源含量也越多,C/N 比的变化会影响脱氮效果,该现象值得今后深入研究。

4 结 语

(1) NO_2^- -N 可作为电子受体被 DPAOs 利用,但过量的 NO_2^- -N 会对吸磷产生抑制作用,起始 NO_2^- -N 浓度越高,反硝化除磷速率越低。但在本研究中,起始 NO_2^- -N 浓度高达 20 mg/L 时仍未完全抑制吸磷;

(2) 利用 NO_2^- -N 作为电子受体进行反硝化除磷,可能只有部分 NO_2^- -N 参与了除磷过程,而剩余的 NO_2^- -N 则被利用于常规的内源反硝化。

(3) MLSS 的增加,促使缺氧吸磷速度随之提高,但单位污泥的吸磷速率并未随之增高,过高的污泥浓度导致其比吸磷速率反而降低。因此过高的 MLSS,会降低单位污泥的吸磷效率,并会增加污泥处理的费用。

参考文献:

- [1] Tsuneda S, Ohno T, Soejima K, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 27(3): 191 - 196.
- [2] Wachtmeister A, Kuba T, Van Loosdrecht M C M, et al. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge [J]. *Water Research*, 1997, 31(3): 471 - 478.
- [3] Hu J Y, Ong S L, Ng W J, et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors [J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3463 - 3471.
- [4] 侯红勋, 彭永臻, 殷芳芳, 等. NO_2^- 作为电子受体对反硝化吸磷影响动力学研究 [J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 1874 - 1879.
- [5] Zhou Y, Pijuan M, Yuan Z. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 98(4): 903 - 912.
- [6] Satio T, Brdjanovic D, Van Loosdrecht M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 2004, 38(17): 3760 - 3768.
- [7] 魏复盛. 水和废水监测分析方法(第三版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [8] 王亚宜, 王淑莹, 彭永臻. MLSS、pH 及 NO_2^- -N 对反硝化除磷的影响 [J]. *中国给水排水*, 2005, 21(7): 47 - 51.
- [9] Ahn J, Daidou T, Tsuneda S, et al. Metabolic behavior of denitrifying phosphate accumulating organisms under nitrate and nitrite electron acceptor conditions [J]. *Journal of bio-science and bioengineering*, 2001, 92(5): 442 - 446.
- [10] 荆肇乾, 吕锡武. 不同电子受体的反硝化除磷效果对比研究 [J]. *给水排水*, 2008, 34(6): 40 - 43.