

NO₂⁻ 作为缺氧吸磷电子受体的试验研究

张小玲¹, 王磊², 王志盈²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710064; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 利用 SBR 反应器, 采用 NO₂⁻ 的 2 种投加方式研究了以 NO₂⁻ 为电子受体吸磷的聚磷菌的诱导过程. 采用 NO₂⁻ 连续投加方式, 经过 23d 的诱导, 聚磷菌可以利用 NO₂⁻ 为电子受体吸磷, 最大吸磷速率达到 10.44 mg/(g·h), 缺氧吸磷量占缺氧和好氧吸磷总量的 97% 以上; 比较 NO₂⁻ 的 2 种投加方式, 发现 NO₂⁻ 集中投加方式的缺氧吸磷速率及缺氧段吸磷百分数都小于连续投加的运行方式, 为了得到较好的缺氧聚磷效果, 建议采用连续加入 NO₂⁻ 的运行方式. 在 SBR 反应器内, 通过调节 COD 负荷、沉淀时间 JRT 等操作条件, 培养出了具有反硝化聚磷能力的颗粒污泥, 颗粒污泥的平均粒径为 315 μm, 污泥比重在 1.006 4~1.016 5 之间, 含水率为 96.78%~98.14%, SVI 在 25~40 mL/g 之间. 试验中 COD 处理负荷高达 1.5 kg/(m³·d), 氮、磷的去除率也在 90% 以上.

关键词: SBR; NO₂⁻; 反硝化聚磷; 颗粒污泥

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0930-05

Experiment Study on Anoxic Phosphate Accumulation with Nitrite

ZHANG Xiao-ling¹, WANG Lei², WANG Zhi-ying²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architectural Science and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Biological phosphorus removal with nitrite was studied in an Sequencing Batch Reactor. The results showed that nitrite can be used as electron acceptor in denitrifying phosphorus removal. Feed mode of nitrite had significant influence on denitrifying phosphorus removal. Anoxic phosphorus assimilation rate could be reached 10.44 mg/(g·h) and percentage of anoxic phosphorus assimilation amount was more than 97%. Granular sludge with denitrifying phosphorus removal activity was cultivated in an SBR. The effects of different operational conditions on formation of granular were studied such as COD loading, settling time, HRT and so on. The average dimension of granular was 315 μm. Its water content was at 96.78%~98.14%, specific gravity 1.006 4~1.016 5, SVI of sludge 25~40 mL/g, COD removal loading could be reached to 1.5 kg/(m³·d), nitrogen and phosphorus removal efficiency was more than 90%.

Key words: SBR; NO₂⁻; denitrifying phosphorus removal; granular sludge

早期生物除磷的研究认为 PAOs 只能在好氧条件下才能吸磷不能利用 NO₃⁻ 为电子受体^[1]. 但是, 一些报道表明, PAOs 的一部分能在缺氧条件下吸磷, 并且提出存在着利用氧或 NO₃⁻ 为电子受体吸磷的 PAOs 和只能利用 O₂ 呼吸的 PAOs^[2~5]. 通过厌氧/缺氧交替的环境筛选出以 NO₃⁻ 作为电子受体的反硝化聚磷菌(DNPAOs), 并且证明 DNPAOs 代谢方式与传统的 A/O 法中的聚磷菌相似. 但是由于 NO₃⁻ 与 O₂ 相比, 产能效率比较低, 所以厌氧/缺氧除磷污泥比厌氧/好氧除磷污泥的细胞产率低. 由于 DNPAOs 利用 NO₃⁻ 为电子受体吸磷, 所以有机物可同时用来脱氮除磷, 这样可以缓解碳源不足的城市污水中脱氮和除磷对碳源的竞争; 同时反硝化聚磷还具有减少污泥产量和曝气量等优点^[6].

随着短程硝化-反硝化技术的发展, 使人们对能否用 NO₂⁻ 作为生物除磷电子受体产生了兴趣. 针

对这一争议问题, 本文在 SBR 反应器内, 研究了污泥以 NO₂⁻ 为电子受体吸磷的可行性及其诱导过程, 并且通过控制 SBR 的操作条件培养出具有短程反硝化聚磷能力(以 NO₂⁻ 作为缺氧吸磷的电子受体)的颗粒污泥.

1 材料与方法

SBR 实验装置系统见图 1, SBR 反应器总容积为 5L, 有效容积 4L. SBR 的进水、曝气、沉淀、排水等操作由程序自动控制, 利用加热器温度控制仪控制反应器内温度在 25℃左右, 采用 DO 探头和 pH 计在线监测反应器内的 DO 和 pH. 反应器的顶端设有一个取样口, 底部有排泥孔(图中未表示). 采用鼓

收稿日期: 2005-03-27; 修订日期: 2005-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(50178059); 长安大学青年基金项目(05Q11)

作者简介: 张小玲(1976~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为污水处理及回用.

风曝气, 转子流量计调节曝气量.

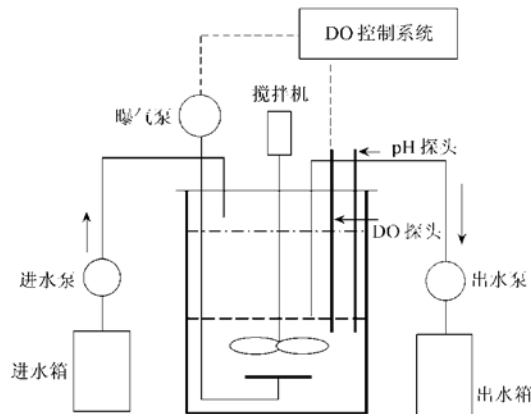


图 1 SBR 系统

Fig. 1 Schematic of SBR

试验用水水质见表 1; 试验分析方法见表 2.

表 1 试验用水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Water quality/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	浓度	项目	浓度
COD(乙酸钠)	300~ 500	TN	15~ 85
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (氯化铵)	10~ 15	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	10~ 20
$\text{NO}_2^-\text{-N}$ (亚硝酸钠)	5~ 70	TP	10~ 20

表 2 分析项目及方法

Table 2 Analysis items and methods

分析项目	分析方法
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	钠氏试剂分光光度法
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	<i>N</i> -(1-萘基)-乙二胺分光光度法
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	紫外分光光度法
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	钼锑抗分光光度法
COD	重铬酸钾法

2 结果与讨论

2.1 未经诱导的 PAOs 利用 NO_2^- 缺氧吸磷能力的测试

从运行良好的 A/O 除磷 SBR 反应器内取出 1L 污泥, 经过离心分离, 蒸馏水洗涤后在磁力搅拌器上用 500mL 的锥形瓶做静态试验. 在污泥经历了 2h 的厌氧过程后适量加入 NaNO_2 使加入的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为 50 mg/L 左右. 试验过程以厌氧(A1)/缺氧(A2)方式运行, 结果如图 2 所示.

由图 2 可见, 在经过 2h 的厌氧过程后反应器内的释磷浓度($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 达到了 40 mg/L , 加入 NaNO_2 的污泥在经过 160min 的缺氧过程后, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度反而升高了 13 mg/L , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度略有下降. 表明未经驯化的 PAOs 不能利用 NO_2^- 作为电子受体吸

磷. 磷浓度增加可能是由于聚磷菌水解聚磷用来吸收水体中的难降解有机物或用于内源呼吸. Meihold 关于 NO_2^- 对缺氧吸磷的间歇试验结果表明^[7], 亚硝酸盐在较低浓度(大约 4~ 5 mg/L) 时对缺氧吸磷没有害处反而能作为电子受体吸磷. 当污泥曝露于较高浓度的亚硝酸盐(大约 8 mg/L) 时, 缺氧吸磷被完全抑制, 而且好氧吸磷也受到强烈抑制. $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 对缺氧吸磷抑制的临界浓度与污泥的性质有关. 然而无论是 Meihold 还是上述试验的活性污泥都没有经历 NO_2^- 的环境驯化. 本研究采用了在缺氧段连续投加 NO_2^- 和缺氧段一次性加入 NO_2^- 2 种驯化方式研究经过驯化后污泥利用 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 吸磷的能力.

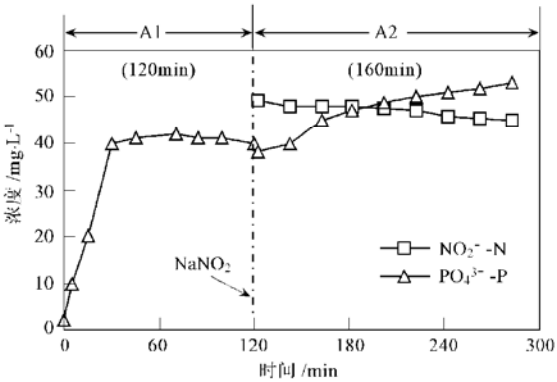


图 2 厌氧/ 缺氧下 NO_2^- 为电子受体时未驯化污泥的脱氮除磷情况

Fig. 2 Changes in concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ when PAOs exposed to nitrite firstly

2.2 缺氧段 NO_2^- 投加方式对短程反硝化聚磷菌诱导的影响

2.2.1 连续投加 NO_2^-

资料表明, 较高浓度的 NO_2^- 可能会对聚磷菌有抑制作用, 故本试验首先采用厌氧段后连续投加 NO_2^- 的方式诱导短程反硝化聚磷菌, 使单位时间反应器内的 NO_2^- 浓度很低, 避免高浓度 HNO_2 的抑制作用.

图 3 是厌氧段后连续加入 NaNO_2 第 5d, SBR 内 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 及 COD 浓度随时间的变化情况. 试验的进水水质条件为 COD: 400 mg/L 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$: 15 mg/L . 由图 3 可知, 在厌氧阶段, 污泥在水解释磷的同时吸收易降解 COD, 磷的释放和乙酸盐的吸收有很好的相关关系. 缺氧段连续加入 NO_2^- 时, COD 浓度基本不变, 污泥表现出明显的吸磷行为, 缺氧最大吸磷速度为 4.548 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 占总吸磷量(缺氧吸

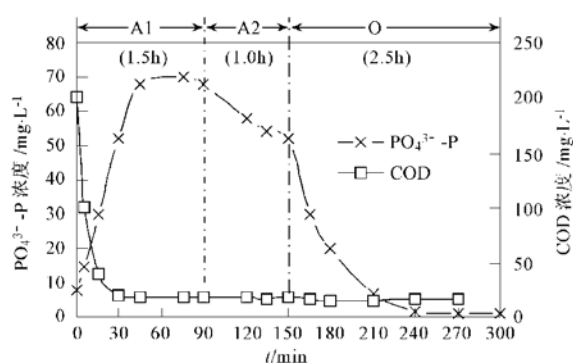


图3 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 及 COD 浓度的随时间的变化
(连续投加 NaNO_2 第 5d)

Fig. 3 Changes in concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and COD (the fifth day of NaNO_2 continuous feed mode)

磷加好氧吸磷)的 23.5%, 缺氧过程中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度降至 0.05 mg/L 以下(图中未表示), 说明污泥利用的是内储存物(PHAs)来还原 NO_2^- , 同时吸收水体中的磷, 即聚磷菌是利用 NO_2^- 为电子受体而生长聚磷的. 诱导过程中缺氧段的最大吸磷速率及缺氧段吸磷占总除磷的质量分数如表 3 所示.

表 3 驯化过程中缺氧段的最大吸磷速率及缺氧吸磷质量分数¹⁾

Table 3 Maximum anoxic phosphorus assimilation rate and the ratio of anoxic phosphorus assimilation amount during induction

运行时间	缺氧最大吸磷速率 / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	缺氧时间 / h	缺氧时间缺氧吸磷 质量分数 / %
第 1d	0	1	0
第 5d	4.548	1	23.5
第 23d	10.44	1.5	62.5
第 36d	10.14	2	79.23
第 44d	10.02	3	97.26

1) 缺氧时间缺氧吸磷质量分数 = 缺氧吸磷量 / (缺氧吸磷量 + 好氧吸磷量)

从表 3 可得出以下结论:

①在适宜的条件下, 聚磷菌经过驯化培养可以利用 NO_2^- 为电子受体吸收厌氧释放的及原污水中的磷, 而且吸磷能力逐渐增大, 从最初不能吸磷增加到第 5 d 最大吸磷速率为 4.548 $\text{mg} / (\text{g} \cdot \text{h})$, 最后增加到第 23d 的最大吸磷速率 10.44 $\text{mg} / (\text{g} \cdot \text{h})$. ②污泥的吸磷速率在驯化第 23d 时达到最大值, 而后最大吸磷速率反而减小. 这说明污泥驯化已经达到了稳定状态, 污泥内利用 NO_2^- 为电子受体反硝化聚磷的细菌的比例达到最大. ③驯化达到稳态后, 缺氧段的吸磷量与缺氧时间成正相关关系. 当 SBR 的运行时间为厌氧/缺氧/好氧(1.5h/3h/0.5h)时, 缺氧

段结束时磷酸盐浓度为 2 mg/L, 缺氧段吸磷量占总吸磷量的 97.26%.

2.2.2 集中投加 NO_2^-

SBR 内的污泥不换, 改变 NO_2^- 的投加方式. 在厌氧段结束后 5min 内加入 300mL NaNO_2 溶液, 使缺氧开始时 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的浓度达到 30 mg/L, 其结果见图 4.

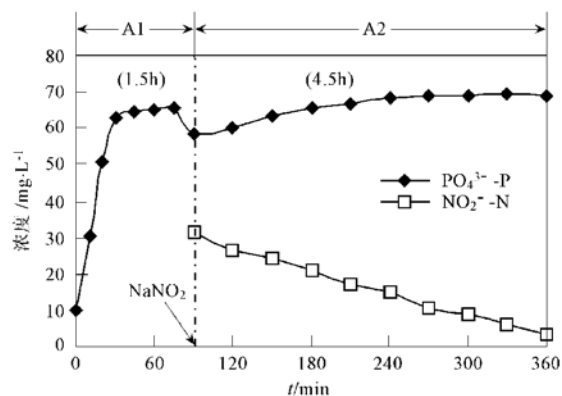


图4 NO_2^- 集中投加时污泥的脱氮除磷

Fig. 4 Changes in concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{NO}_2^- \text{-N}$
(the first day of NO_2^- impulse feed mode)

由图 4 看出, 在厌氧段结束时加入 30mg/L $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 后的缺氧段 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度基本与厌氧结束时浓度持平, 说明缺氧段没有吸磷现象, 但 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度逐渐下降. 本试验现象可解释为, 由于加入的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度(以 N 计)较高(30 mg/L), HNO_2 抑制了反硝化聚磷菌的活性, 但污泥里的反硝化菌(非聚磷菌)可正常活动, 把 NO_2^- 还原为 N_2 . 这说明经过连续加入 NaNO_2 驯化培养后的污泥虽然已具有以 NO_2^- 为电子受体吸磷的能力, 但是仍然受到高浓度 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的抑制而不能发挥作用. 其实真正起抑制作用的是 HNO_2 , 它与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的浓度及溶液的 pH 有关, 即 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度越高, pH 越低, 溶液中的 HNO_2 分子就越多, 污泥受到的抑制就越强烈.

但经过短时间的适应后, 污泥即可部分克服 HNO_2 的抑制. 集中加入 NO_2^- 第 5d 时, SBR 内反应期各物质浓度的变化见图 5. 由图 5 可知, 污泥完全具有缺氧段同时脱氮除磷的能力, 其缺氧最大吸磷速率为 6.36 $\text{mg} / (\text{g} \cdot \text{h})$, 最大脱氮速率为 12.72 $\text{mg} / (\text{g} \cdot \text{h})$. 缺氧段吸磷质量分数 78.99%. 反应器继续运行 1 个月以后, 其聚磷效果仍没有明显改变.

比较 NO_2^- 的 2 种投加方式, 发现 NO_2^- 集中加入方式的缺氧吸磷速率及缺氧段吸磷质量分数都小

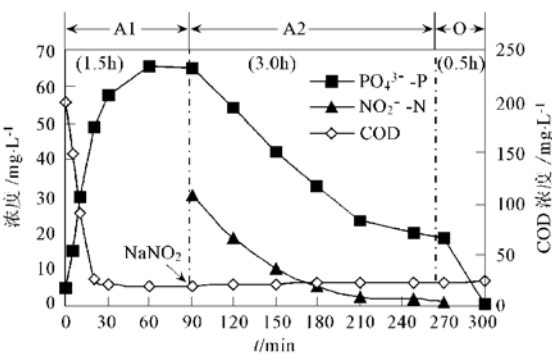


图 5 集中加入 NO_2^- 第 5d SBR 内各物质浓度的变化
Fig. 5 Changes in concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$
(the fifth day of NO_2^- impulse feed mode)

于连续加入的运行方式. 这说明, 采用集中加入方式也能实现短程反硝化聚磷, 但由于 HNO_2 的抑制作用, 反硝化聚磷速率受到影响, 反硝化聚磷效果不理想. 为了得到较好的缺氧聚磷效果, 建议采用连续加入亚硝酸盐的运行方式.

2.3 短程反硝化聚磷污泥特性

在进行短程反硝化聚磷污泥诱导的同时, 控制反应器内的操作条件培养出了具有反硝化聚磷能力的颗粒污泥. 反硝化聚磷颗粒污泥的成长经历了 3 个过程: COD 负荷增长过程、调节反应器内的搅拌强度过程及提高反应器水力负荷及缩短沉淀时间过程. 共历时 5 个月, 污泥颗粒化过程中污泥性状的变化如图 6 所示.

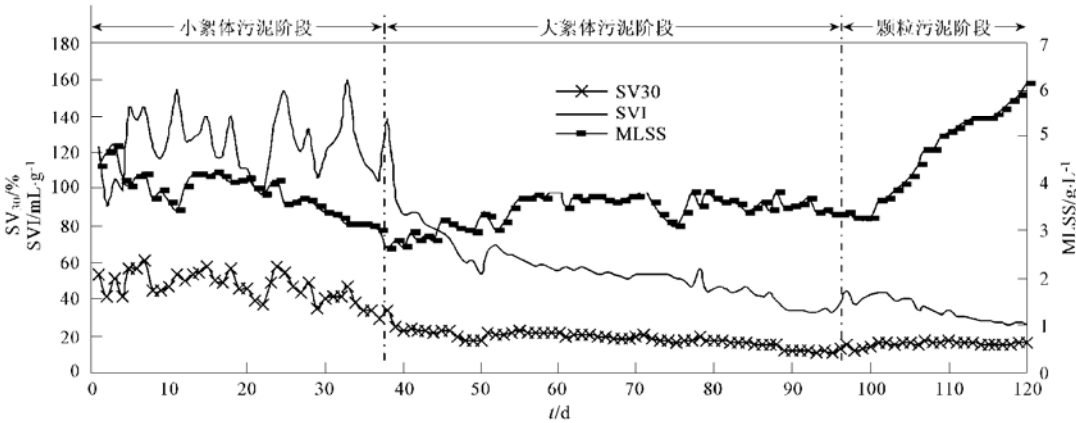


图 6 污泥颗粒化进程中污泥性状的变化
Fig. 6 Variations of sludge characteristic during sludge granulation

从污泥性状的变化可以把整个试验过程分为 3 个阶段: 污泥小絮体阶段、污泥大絮体阶段、颗粒污泥阶段. 3 个阶段反应器的运行条件如表 4 所示.

第 1 个阶段污泥处于非稳定阶段, 污泥增长速率小于排泥速率, 所以污泥浓度略有下降, 污泥的沉淀性能很不稳定, SVI 在 90~ 160mL/g 之间波动,

污泥絮体粒径在 20~ 50 μm 之间.

第 2 阶段提高了反应器的 COD 容积负荷, 污泥浓度在略有上升后处于稳定状态, 而 SVI 值由 86.3 mL/g 降至 40 mL/g, 污泥颗粒增大, 成团, 污泥粒径在 50~ 300 μm . 但形状很不规则, 絮体表面粗糙, 污泥絮体不密实.

表 4 SBR 反应器的运行条件

Table 4 Operational conditions of SBR

SBR 运行阶段	进水 COD 浓度 /mg·L ⁻¹	COD 负荷 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	SBR 水力停留时间 /h	SBR 污泥停留时间 /d	进水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度 /mg·L ⁻¹	SBR 沉淀时间 /min
小絮体污泥阶段	300	0.6	12	15	15	40
大絮体污泥阶段	400	0.8	12	15	15	40
颗粒污泥阶段	500	1.5	8	15	20	5

第 3 阶段进一步提高反应器的容积负荷. 通过调节反应器搅拌机的搅拌速度, 改变反应器内的水流剪力. 当搅拌速度由 280 r/min 增加到 500 r/min 时, 污泥絮体变小, 说明剪力太大, 不利于污泥颗粒

化. 经过试验发现, 400 r/min 的搅拌速度与 6 kg/(m³·d) 负荷的条件下, 能形成密实的大污泥絮体, 而后用提高水力负荷方式增加剪切力, 促使污泥表面规整光滑. 最后通过缩短反应器的沉淀时间, 淘

汰沉淀速度慢的丝状菌或絮状污泥. 在此过程中污泥浓度由3.26g/L增加到6.15g/L, 而污泥的SVI继续减少, 最终降到25mL/g左右. 污泥形态为具有清晰界面的椭圆形, 表面光滑, 呈浅黄色颗粒; 图7的

2张图分别是颗粒污泥表面和内部的细菌电镜扫描照片. 由图7可知颗粒污泥结构致密, 是由大量的细菌组成的, 由于是人工配水, 其中的无机杂质较少. 内部的细菌排列的致密程度要大于表面, 表面和内

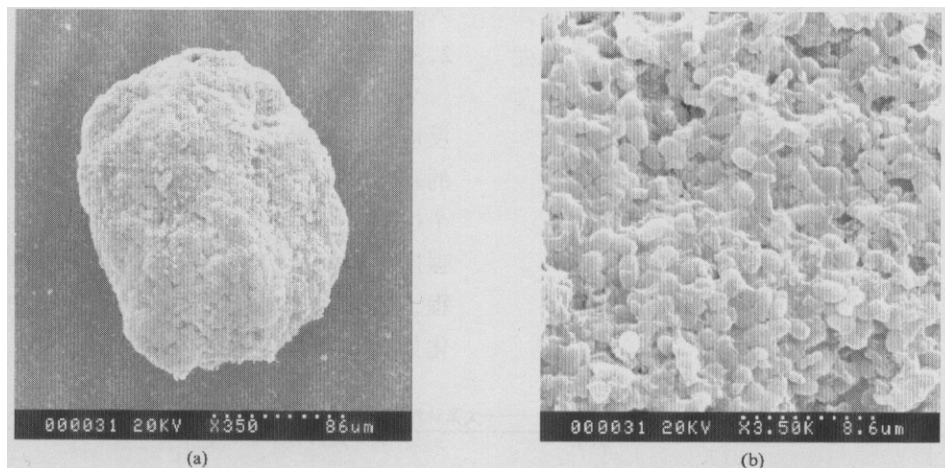


图7 颗粒污泥表面(a)及内部(b)细菌的电镜扫描照片

Fig. 7 Scan electron microscopic images of granular sludge (a: surface, b: inside)

部都以短杆菌居多.

颗粒粒度的分布试验结果表明, 污泥的平均粒径为315 μ m, 污泥比重在1.0064~1.0165之间. 颗粒污泥培养成熟后, COD负荷增加到1.5 kg/(m³·d), 进水COD为492~521 mg/L的条件下, 出水COD为13~30 mg/L, COD去除率在90%以上. 此时进水PO₄³⁻-P浓度为15~20 mg/L, 出水PO₄³⁻-P小于2 mg/L, 去除率也在90%左右; 缺氧段投加NO₂⁻-N浓度为50~70 mg/L, 出水浓度在1 mg/L以下. 这说明此时SBR的COD降解及脱氮除磷能力强, 污染物的处理负荷高.

3 结论

(1) 未经诱导的污泥以NO₂⁻为电子受体时不具备吸磷能力, 在经过20d以上诱导后以NO₂⁻为电子受体聚磷能力大大加强, 最大吸磷速率达到10.44 mg/(g·h), 缺氧吸磷量占总吸磷量的97.26%.

(2) NO₂⁻连续加入有利于磷酸盐的吸收, 集中加入NO₂⁻时由于HNO₂的抑制作用, 反硝化聚磷速率受到影响, 反硝化聚磷效果不好. 为了得到较好的缺氧聚磷效果, 建议采用连续加入亚硝酸盐的运行方式.

(3) 通过控制SBR的操作条件, 形成了短程反

硝化聚磷颗粒污泥. 颗粒污泥平均粒径为315 μ m, 污泥沉淀性能良好, 试验中COD处理负荷高达1.5 kg/(m³·d), N、P的去除率也在90%以上.

参考文献:

- [1] Wentzel M C, Ekama G A, Loewenthal R E, *et al.* Enhanced polyphosphate organisms in activated sludge systems. Part II: experimental behavior[J]. *Water S A*, 1989, **15**: 71~81.
- [2] Barker P S, Dold P L. Denitrification behavior in biological phosphorous removal activated sludge systems review paper[J]. *Water Res.*, 1996, **30**(4): 769~780.
- [3] Kereir Jespersen J P, Henze M. Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions[J]. *Water Res.*, 1993, **27**(4): 617~624.
- [4] Kuba T, Smolders G J F, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1993, **27**(5/6): 241~252.
- [5] Mino T, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process[J]. *Water Res.*, 1998, **32**(1): 3139~3207.
- [6] Copp J B, Dold P L. Comparing sludge production under aerobic and anoxic conditions[A]. In: WQI IAWQ 19th Biennial International Conference. Preprints 1[C]. 1998. 268~275.
- [7] Jens Meinhold, Eva Arnold, Steven Isaacs Effect of nitrite on anoxic phosphorus removal activated sludge[J]. *Water Res.*, 1999, **33**(8): 1871~1883.