

投加介体强化低温污水生物反硝化脱氮的研究

苑宏英^{1,2}, 李原玲^{1,2}, 李 华³, 孙锦绣^{1,2}, 王小佩^{1,2}, 何旭东^{1,2},
蔺 能^{1,2}

(1. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 3. 深圳市水务<集团>有限公司 南山水质净化厂, 广东 深圳 518067)

摘 要: 污水的生物脱氮效果易受低温条件抑制,通过投加介体可以提高脱氮效果。在 $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的低温条件下,研究了投加不同浓度的介体1,2-萘醌-4-磺酸(NQS)对生物反硝化脱氮的影响。结果表明,随着介体投加浓度的增加,介体对脱氮效果的强化作用先升高后下降,当介体投加浓度为 $200\ \mu\text{mol/L}$ 时对生物脱氮的强化效果最佳,脱氮效率与速率均达到最大,分别为96.7%和 $31.9\ \text{mgNO}_x^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$,相比空白试验[56.5%和 $12\ \text{mgNO}_x^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$]分别提高了1.7和2.7倍。

关键词: 生物反硝化脱氮; 低温; 介体浓度; 脱氮效率; 脱氮速率

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0110-05

Enhanced Biological Denitrification of Low-temperature Sewage by Adding Redox Mediator

YUAN Hong-ying^{1,2}, LI Yuan-ling^{1,2}, LI Hua³, SUN Jin-xiu^{1,2}, WANG Xiao-pe^{1,2},
HE Xu-dong^{1,2}, LIN Neng^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China; 3. Nanshan Wastewater Treatment Plant, Shenzhen Water <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518067, China)

Abstract: Nitrogen removal from sewage is inhibited by low temperature, but it can be improved by adding redox mediators. At low temperature of $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$, the effects of adding different concentrations of redox mediator 1,2-naphthoquinone-4-sulfonic acid (NQS) on biological denitrification were studied. The results showed that the enhancement of denitrification by adding redox mediator increased first and then decreased with the increasing of redox mediator concentration. When the redox mediator concentration was $200\ \mu\text{mol/L}$, optimal denitrification was achieved, and the highest denitrification efficiency and denitrification rate reached 96.7% and $31.9\ \text{mgNO}_x^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ respectively, which increased by 1.7 times and 2.7 times compared with the blank test results [56.5% and $12\ \text{mgNO}_x^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$].

Key words: biological denitrification; low temperature; redox mediator concentration; deni-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308374); 天津市水质科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目(TJKLAST-2011-11); 天津城建大学2017年大学生创新创业项目(201810792085); 天津城建大学2016年大学生创新创业项目(201710792125)

trification efficiency; denitrification rate

活性污泥生物脱氮是工程中普遍采用的方法,但反硝化过程受多种因素影响,包括温度、pH值、外部碳源等。硝化细菌和反硝化细菌的最佳生长温度分别为25~30、20~35℃,低于15℃时微生物活性及酶活性都降低,从而导致反硝化速率明显下降进而抑制脱氮效果^[1]。为提升低温条件下的脱氮效果,一些研究者尝试通过投加氧化还原介体来实现此目的。氧化还原介体作为电子传递体,能够可逆地被还原和氧化,使其具有可在多个氧化还原反应中作为电子载体的能力,加速电子从初级电子供体传递到最终电子受体,从而使反应速率提高一到几个数量级^[2,3]。笔者的前期研究发现,在(10±1)℃的低温条件下,投加介体1,2-萘醌-4-磺酸(NQS)后,硝态氮去除率由空白试验的15.78%提高到了23.65%^[4];不同介体对脱氮效果的强化作用不同,在15、10和5℃的低温条件下,投加NQS、蒽醌-2,6-二磺酸钠(AQDS)和2-羟基-1,4-萘醌(LAW)3种介体,强化效果为NQS>LAW>AQDS,投加NQS介体能使脱氮效率和脱氮速率分别提高1.9倍和2.5倍^[5]。为此,选择NQS作为投加介体,评估其浓度的不同是否会对污水生物反硝化脱氮效果产生影响及其最佳投加浓度,旨在为提高低温下的脱氮速率提供有效途径。

1 材料和方法

1.1 试验装置及运行条件

本研究采用4套相同的序批式反应器,1[#]为空白对照,2[#]、3[#]和4[#]投加介体NQS。反应器由有机玻璃制成,内径为170 mm,高为360 mm,总容积为7.6 L,如图1所示。

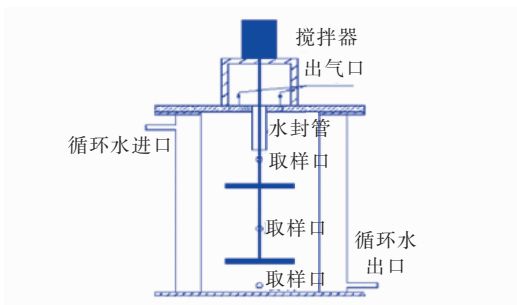


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of denitrification reactor

接种污泥为天津市某污水处理厂的活性污泥,

pH值为7~8,VSS/SS值为0.4~0.5,MLSS为3400~3800 mg/L,SVI为80~90 mL/g。反应器工作周期为12 h,包括进水(15 min)、反应(420 min)、沉淀(210 min)、排水(15 min)、闲置(60 min)5个工序。水温由冷却水循环器控制在(10±1)℃。在缺氧条件下(DO<0.2 mg/L)每天运行两个周期,每周期进水完成后向2[#]~4[#]反应器投加NQS,第1组试验3个反应器每次投加的NQS分别为10、25、50 μmol/L,第2组试验每次的投加量分别为100、200、320 μmol/L。当出水水质趋于稳定后(1周左右),定时取样分析。

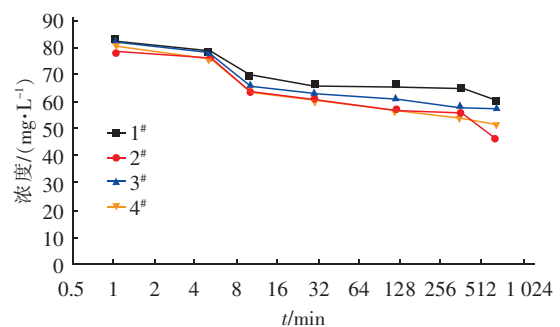
1.2 试验用水

试验原水采用人工配制的硝酸盐废水,硝态氮浓度为70~90 mg/L,COD为370~390 mg/L。硝酸钾、丙酸钠和磷酸二氢钾分别提供氮源、碳源和磷源,并投加微量元素以维持微生物正常生长。

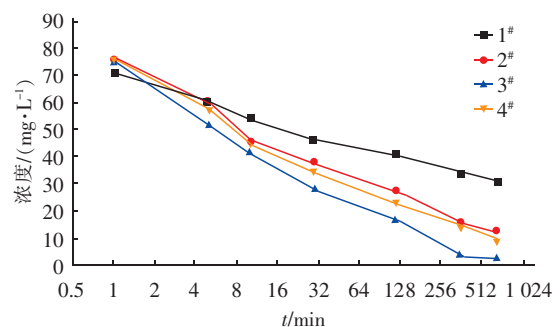
2 结果和讨论

2.1 生物反硝化的脱氮效率

投加不同浓度的NQS后,4个反应器中硝态氮、亚硝态氮和总氮浓度的变化如图2~4所示。



a. 第1组试验



b. 第2组试验

图2 硝态氮浓度随时间的变化

Fig.2 Variation of nitrate concentration with time

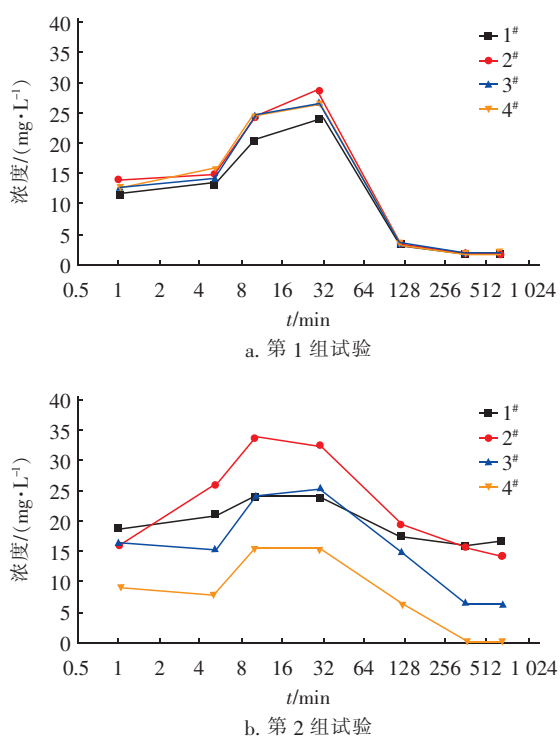


图3 亚硝态氮浓度随时间的变化

Fig. 3 Variation of nitrite concentration with time

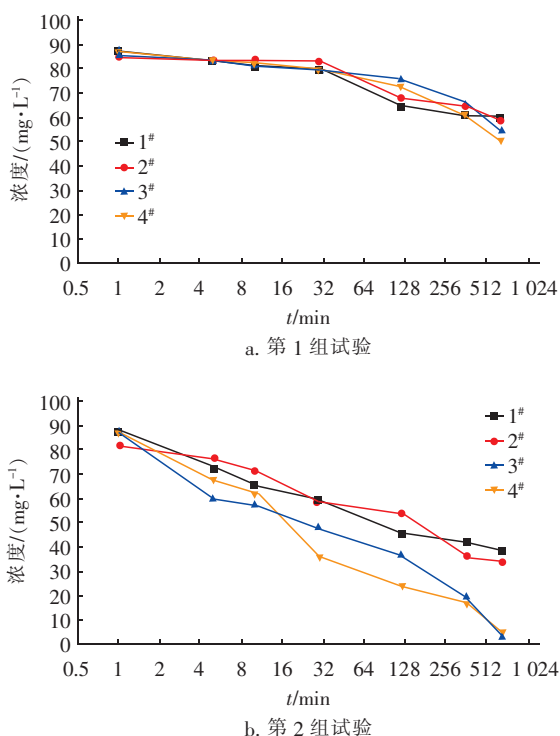


图4 总氮浓度随时间的变化

Fig. 4 Variation of total nitrogen concentration with time

从图2~4可以看出,在 $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的低温条

件下,投加不同浓度 NQS 的反应器中硝态氮和总氮浓度都逐渐降低;亚硝态氮先形成一定的积累,之后快速下降最后趋于平稳。比较图2和图4可以看出,在 NQS 介体的强化下,随着 NQS 投加浓度的不断增加,硝态氮和总氮的去除量先增大后减小,NQS 浓度为 $200\ \mu\text{mol/L}$ 时,硝态氮的去除量达到最大值即 $80.0\ \text{mg/L}$,去除率达到 91.6% ,较空白试验提高了 1.7 倍,总氮的去除量也达到最大值即 $84.7\ \text{mg/L}$,去除率达到 96.7% ,较空白试验提高了 1.7 倍。图2(a)和(b)中未加介体的1#反应器中硝态氮的去除效果有所不同,分析原因,一是污泥浓度不同所致,图2(a)和(b)中1#反应器的污泥浓度分别为 $3\ 400$ 、 $3\ 800\ \text{mg/L}$,MLSS 较高时,相应的反硝化菌数量较多,反硝化菌可利用的有机碳源的量也相应增多,最终会导致硝态氮去除率的增加^[6];二是硝酸盐量不同所致,图2(b)中1#反应器的硝酸盐量少于图2(a),相对来说易于去除,且图2(b)中污泥经过了1次试验周期后更稳定,所以对硝态氮的去除效果更好。

图3显示出4个反应器中亚硝态氮的剩余量变化基本相同,随着反应的进行先升高后降低,均在 $30\ \text{min}$ 左右达到积累量最大值。对比图2和图3,在 $5\sim 10\ \text{min}$ 时,硝态氮浓度的下降速度较快,同时亚硝态氮浓度的上升速度也较快。生物反硝化脱氮过程中硝态氮首先转化为亚硝态氮,再由生化反应转化为 N_2O 和 N_2 而得到去除;当硝态氮被大量去除时,不断转化为亚硝态氮使其得到了暂时积累。当介体 NQS 浓度 $\geq 200\ \mu\text{mol/L}$ 时,对亚硝态氮的去除都是有利的,甚至当介体浓度为 $320\ \mu\text{mol/L}$ 时亚硝态氮基本全部被去除。赵丽君等人^[7]研究了加入蒽醌-2-磺酸钠(AQS)介体后亚硝态氮降解过程中中间代谢产物的变化,表明在亚硝态氮反硝化过程中 AQS 加速了亚硝态氮转化为 N_2O 的过程,但对 N_2O 转化为 N_2 的过程没有明显的加速作用,是否 NQS 介体也符合此研究结果还有待考证。

2.2 生物反硝化的脱氮速率

随着反应的进行,介体 NQS 的投加浓度不同,反应器中脱氮速率的变化也不同,具体见图5。可知,投加 NQS 后,脱氮速率随着 NQS 浓度的升高先上升后下降,当介体浓度为 $200\ \mu\text{mol/L}$ 时脱氮速率达到最高,为 $31.9\ \text{mgNO}_x^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$,相比空白试验提高了 2.7 倍。比较图5(a)和(b)可以看

出,两组试验中脱氮速率有很大差异。由图5(a)可知,4个反应器中脱氮速率随着反应的进行出现了两个峰点,分别出现在10和120 min,且峰值相差悬殊;1[#]~4[#]反应器的脱氮速率最高分别达到了9.1、9.6、11.2和11.2 mgNO_x⁻-N/(gVSS·h),相比1[#]反应器,2[#]、3[#]和4[#]反应器的脱氮速率分别提高了1.1、1.2和1.2倍。图5(b)显示,4个反应器中脱氮速率随着反应的进行只出现了一个峰点,但峰点出现的时间不同,NQS投加浓度较大的3[#]和4[#]反应器的最大脱氮速率出现在5 min左右,而1[#]和2[#]反应器的最大脱氮速率出现在10 min左右;1[#]、2[#]、3[#]和4[#]反应器的脱氮速率最高分别达到了12.0、12.9、31.9和25.4 mgNO_x⁻-N/(gVSS·h),相比1[#]反应器,2[#]、3[#]和4[#]反应器的脱氮速率分别提高了1.1、2.7和2.1倍。可以看出,在NQS介体的强化作用下,当NQS浓度为10~320 μmol/L时,脱氮速率呈先上升后下降的变化趋势,当介体浓度为200 μmol/L时脱氮速率最快。这与赵丽君等人^[7]的研究结果类似。

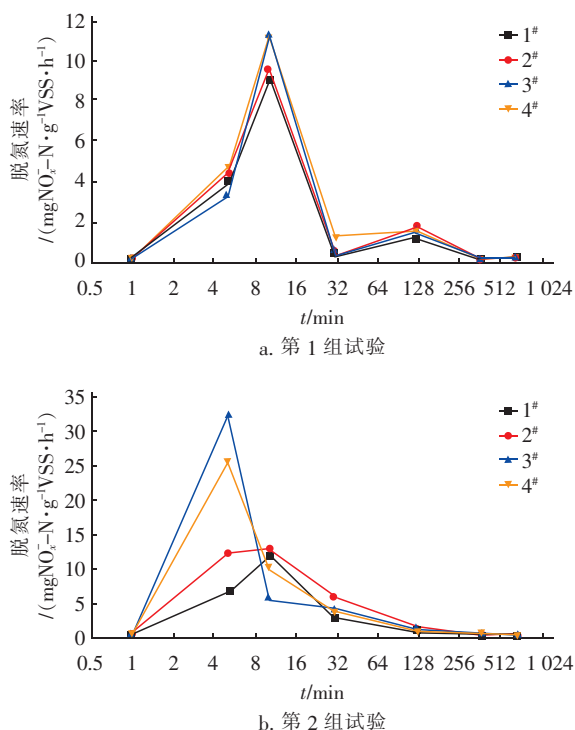


图5 脱氮速率随时间的变化

Fig.5 Variation of denitrification rate with time

2.3 脱氮效率和速率与氧化还原电位的关系

在反硝化脱氮过程中,介体接受从有机物分解释放出的电子而形成还原态介体,还原态介体将电

子传递给硝酸盐,硝酸盐作为末端电子受体而被还原成N₂,氧化还原电位降低,发生反硝化脱氮,同时还原态介体失去电子恢复到初始状态。此过程不断循环则可大幅提高电子传递速率从而促进硝酸盐的生物还原。在介体介导的有机物降解过程中,氧化还原电位(ORP)被看作评价介体介导能力的标准^[8]。在本试验中,投加不同浓度的NQS后,反应器中ORP的变化如图6所示。

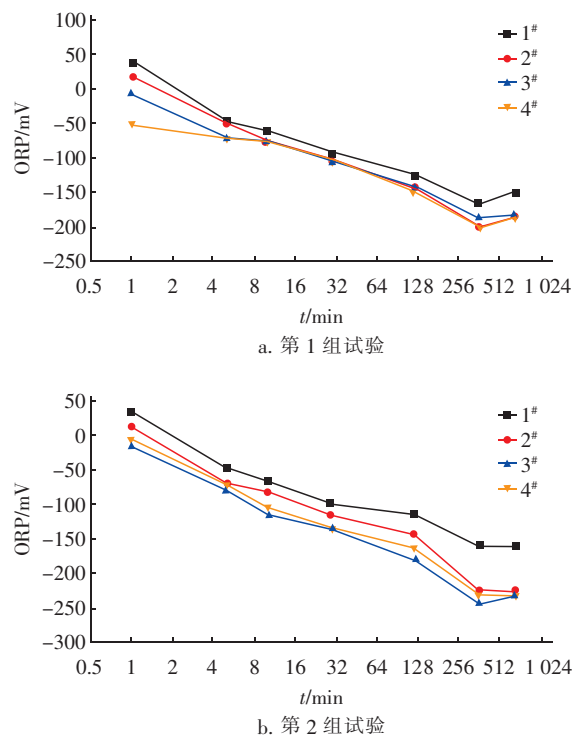


图6 不同NQS浓度对ORP的影响

Fig.6 Effect of redox mediator concentration on ORP

从图6可以看出,随着反硝化反应的进行,氧化物质NO_x⁻-N被还原而逐渐减少,使ORP值不断降低;随着NQS浓度的增加,ORP值也逐渐降低,当介体投加浓度为200 μmol/L时ORP值达到最小即-242 mV,相比空白试验,ORP值降低了82 mV,而此时的脱氮效率和脱氮速率都达到最大值,间接说明加入介体对脱氮效率和脱氮速率的提高都是有效的。从图6(b)可知,4种NQS浓度下ORP都是先缓慢减小,至150 min左右时大幅减小,在ORP曲线上相应出现4个“膝点”,此时反硝化反应结束,混合液中的NO_x⁻-N浓度接近于零,系统进入厌氧状态^[9],而此现象在图6(a)中150 min时表现的不明显。

3 结论

NQS介体的投加对于低温条件下污水脱氮效果具有强化作用,当NQS介体浓度为 $10 \sim 320 \mu\text{mol/L}$ 时,脱氮效率随着NQS浓度的升高而先升高后降低,当NQS介体浓度为 $200 \mu\text{mol/L}$ 时,对生物脱氮效果的强化作用最好,脱氮效率与速率均达到最大值,分别为96.7%和 $31.9 \text{ mgNO}_x^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 。投加NQS介体可减少低温对脱氮效率和脱氮速率的不良影响,为高效降解含氮污染物提供了新思路。

参考文献:

- [1] 孙广垠,刘小燕,安恩方,等. 低温条件下生物接触氧化反应器净化河水挂膜研究[J]. 中国给水排水, 2016,32(3):79-82.
Sun Guangyin, Liu Xiaoyan, An Enfang, *et al.* Study on biofilm formation in biological contact oxidation reactor for purification of river water at low temperature[J]. China Water & Wastewater, 2016,32(3):79-82 (in Chinese).
- [2] 谢晴,王彬,冷庚,等. 基于混菌产电微生物燃料电池的最新研究进展[J]. 中国给水排水, 2010,26(2):9-14.
Xie Qing, Wang Bin, Leng Geng, *et al.* Recent research progress in microbial fuel cell based on mixed bacteria [J]. China Water & Wastewater, 2010,26(2):9-14 (in Chinese).
- [3] van der Zee F P, Cervantes F J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: A review[J]. Biotechnol Adv, 2009,27(3):256-277.
- [4] 苑宏英,孙锦绣,王小佩,等. 投加介体强化低温污水生物反硝化脱氮的研究[J]. 环境科学与技术, 2016,39(11):90-94.
Yuan Hongying, Sun Jinxiu, Wang Xiaopei, *et al.* Study on performance of sewage biological denitrification at low temperature adding redox mediator [J]. Environmental Science & Technology, 2016,39(11):90-94 (in Chinese).
- [5] 苑宏英,员建,王小佩,等. 一种提高冬季低温污水生物反硝化脱氮的方法[P]. 中国专利:CN104478084A, 2015-04-01.
Yuan Hongying, Yuan Jian, Wang Xiaopei, *et al.* Method for Improving Biological Denitrification of Low-temperature Sewage in Winter[P]. China:CN104478084A, 2015-04-01 (in Chinese).
- [6] 王少坡,彭永臻,王淑莹,等. 温度和污泥浓度对短程内源反硝化脱氮的影响[J]. 环境科学与技术, 2005,28(4):85-86.
Wang Shaopo, Peng Yongzhen, Wang Shuying, *et al.* Effects of temperature and MLSS on endogenous denitrification via nitrite[J]. Environmental Science & Technology, 2005,28(4):85-86 (in Chinese).
- [7] 赵丽君,马志远,郭延凯,等. 氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究[J]. 环境科学, 2013,34(9):3520-3525.
Zhao Lijun, Ma Zhiyuan, Guo Yankai, *et al.* Nitrite denitrification characteristics with redox mediator[J]. Environmental Science, 2013,34(9):3520-3525 (in Chinese).
- [8] dos Santos A B, Cervantes F J, van Lier J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology [J]. Bioresour Technol, 2007,98(12):2369-2385.
- [9] 王少坡,王淑莹,彭永臻,等. 常温内源反硝化脱氮过程中pH和ORP变化规律[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005,6(3):20-24.
Wang Shaopo, Wang Shuying, Peng Yongzhen, *et al.* Profiles of pH and ORP during biological nitrogen removal process by endogenous denitrification at normal temperature[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005,6(3):20-24 (in Chinese).



作者简介:苑宏英(1974-),女,山西大同人,博士,副教授,研究方向为污水、污泥处理与资源化。

E-mail: yuanhy_00@163.com

收稿日期:2017-12-19