

用 pH 值强化以 NO_2^- 为电子受体的反硝化除磷效能

蒋轶锋, 王志彬

(浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032)

摘 要: 由于 NO_2^- 的抑制作用及对污水生物除磷具有潜在的危害, 利用 pH 值操作因子对以 NO_2^- 为电子受体的反硝化除磷系统进行优化。结果表明, NO_2^- 代替 NO_3^- 会引起 SBR_{m} 运行性能的退化, 但其在厌氧段 pH 值提升(从 7.0 ± 0.5 升高至 7.8 ± 0.5)后又获得了一定的恢复, 如厌氧释磷量、缺氧吸磷效率等。受限于 NO_2^- 较低的产能系数及特定反硝化聚磷菌(DPAO)的流失, 经强化的短程反硝化除磷系统虽可趋近于经典的厌氧生化模式, 但仍呈现反硝化聚磷菌/聚糖菌(DPAO/GAO)混合代谢特征, 这也被关联于 pH 值的 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 计量学系数证实。菌群数量估算结果表明, 微碱性 pH 值的控制策略能促进 DPAO 同时限制 GAO 的生长。

关键词: pH 值; 亚硝酸盐; 反硝化聚磷菌; 聚糖菌; 计量学

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)15-0117-05

Utilization of pH to Enhance Denitrifying Dephosphatation with Nitrite as Electron Acceptor

JIANG Yi-feng, WANG Zhi-bin

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: In view of the inhibitory effect of NO_2^- and its potential harm to biological phosphorus removal from wastewater, pH was employed as a controller to optimize the denitrifying dephosphatation system with NO_2^- as electron acceptor. The results showed that the performance of SBR_{m} was degraded by replacing NO_3^- with NO_2^- . However, the performance recovered to some extent after the increase of pH value in the anaerobic stage (from 7.0 ± 0.5 to 7.8 ± 0.5), such as anaerobic phosphorus release and anoxic phosphorus uptake, etc. Limited by the lower energy production of NO_2^- and the loss of specific denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAO), the enhanced partial denitrifying dephosphatation system was close to classic anaerobic biochemical mode. However, it still performed a mixed DPAO/glycogen accumulating organisms (GAO) metabolism, which could be verified by stiochoimetric coefficient of $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$. The estimation of bacterial population showed that the control strategy of a slightly alkaline environment could promote DPAO and restrict GAO growth.

Key words: pH; nitrite; DPAO; GAO; stiochoimetry

反硝化除磷技术的发展对于中、低浓度城镇污水的深度处理具有积极意义^[1]。 NO_2^- 是硝化和反

硝化的中间产物, 其对生物除磷的影响日益受到关注^[2-3]。然而, NO_2^- 尤其是游离 HNO_2 (FNA), 会对

反硝化聚磷菌(DPAO)及共存聚糖菌(GAO)的合成与分解代谢产生不同的解偶联抑制效应,并引发系统溃败风险^[2,4-5]。当然,这种抑制作用与污泥、水质、pH值等条件有关^[5],通过厌氧/缺氧驯化的DPAO具有利用高浓度 NO_2^- 的能力^[2-6]。有研究采用MUCT、 $(\text{AO})^2\text{-SBR}$ 、 $\text{A}_2\text{N-SBR}$ ^[7]等工艺,实现了对实际低C/N值污水的短程反硝化除磷效果。但与此同时,系统可能存在DPAO多样性减少、GAO富集、 N_2O 累积(相关还原菌或酶缺失)、效能退化等问题^[2,6]。

现有除磷模型基于对PAO和GAO生化计量学和动力学参数的设置,为系统在工况变化下的菌群调控及运行优化提供助力^[8]。pH值是生物除磷的关键因素,通过联动膜电位、酶活性、 NO_2^- 毒性等,对上述菌群(特别是厌氧段)的产储能模式及物质转化产生影响^[9]。但先前报道多采用好氧除磷系统来体现该响应关系^[9-10],而笔者以 NO_2^- 为电子受

体,通过考察不同pH值下除磷系统长期运行(目前普遍为静态试验^[10])的性能、计量学及菌群变化等,探讨其作为反硝化除磷调控手段的可行性。

1 试验材料和方法

1.1 反硝化除磷系统

以 NO_2^- 为受体的SBR反硝化除磷装置(SBR_{n3})在室温下运行,包括瞬时进水、厌氧1.5 h、缺氧2.5 h、沉淀/排水2 h等阶段,厌氧段和缺氧段分别投加乙酸钠和硝酸钠/亚硝酸钠人工配水,HRT、SRT分别为6.7 h和12.5 d。采用0.5 mol/L的HCl或NaOH调节厌氧段pH值,如表1所示。在1~159 d内,装置在pH值为 7.0 ± 0.5 条件下运行,同时电子受体从 NO_3^- (18 mgN/L)缓慢过渡至 NO_2^- (30 mgN/L,保持受体数量不变),以驯化污泥对高浓度 NO_2^- 的利用^[2]。而后提高pH值至 7.8 ± 0.5 ,继续使 SBR_{n3} 在微碱性环境下运行59 d,同时避免磷酸盐化学沉淀的影响^[10]。

表1 SBR_{n3} 运行条件的控制

Tab. 1 Control of operational parameters in SBR_{n3}

运行时间 /d		1~60	61~100	101~124	125~159	163~221
厌氧段 pH 值		7.0 ± 0.5				7.8 ± 0.5
缺氧段受体/ (mgN · L ⁻¹)	NO_3^-	18	18	18→0	0	0
	NO_2^-	0	0→30	30	30	30

1.2 试验原水

乙酸钠人工配水含有微生物必需的营养物质和微量元素,每次进水前用放置在冰箱中的浓缩液与蒸馏水调配,原水成分见表2,以提供厌氧段释磷所需的有机底物。缺氧段吸磷所需的电子受体按表1通过一次性滴加硝酸钠/亚硝酸钠溶液获得。

表2 人工配水组分

Tab. 2 Detailed composition of synthetic wastewater

mg · L⁻¹

项 目	浓度	项 目	浓度
COD(NaAc)	110	Mn(MnCl ₂ · 4H ₂ O)	0.003
N(NH ₄ Cl)	5	Zn(ZnSO ₄ · 7H ₂ O)	0.006
P(KH ₂ PO ₄)	5	Cu(CuSO ₄ · 5H ₂ O)	0.001
K(KCl)	10	H ₃ BO ₃	0.025
EDTA	2	I(KI)	0.025
Mg(MgSO ₄ · 7H ₂ O)	6	Co(CoCl ₂ · 6H ₂ O)	0.008
Ca(CaCl ₂ · 2H ₂ O)	3	Fe(FeCl ₃ · 6H ₂ O)	0.065

1.3 分析项目及测定方法

常规水质指标按照《水和废水监测分析方法》(第4版)进行测定,污泥中聚羟基烷酸[PHA,主要

包括聚羟基丁酸(PHB)和聚羟基戊酸(PHV)]、糖原含量按照文献[11]进行测定,pH值采用WTW MultiLine P3 pH值/Oxi仪器测定。

2 结果与讨论

2.1 pH值对运行性能的影响

图1为不同pH值条件下 SBR_{n3} 的除磷效果。可知,在pH值为 7.0 ± 0.5 条件下运行159 d,随着 NO_3^- 向 NO_2^- 的转变,系统未出现FNA受抑制现象,并稳步形成短程反硝化除磷过程,但磷去除率由于特定DPAO的流失(只能以 NO_3^- 为受体),从84%下降至66%,详细内容见文献[2]。从第163天开始, SBR_{n3} 在pH值为 7.8 ± 0.5 条件下运行,可以看出厌氧释磷量呈现缓慢上升的趋势,厌氧末磷酸盐浓度($\text{PO}_4^{3-}\text{-ano}$)由22 mgP/L增加至30 mgP/L左右,同时缺氧末磷酸盐浓度($\text{PO}_4^{3-}\text{-ano}$)从1.7 mgP/L下降到1.1 mgP/L左右,磷去除率回升至78%。分析认为,这与DPAO胞内Poly-P水解机制增强及其在pH值为 7.8 ± 0.5 条件下比GAO具有更快速的乙酸(HAc)吸收速率有关。

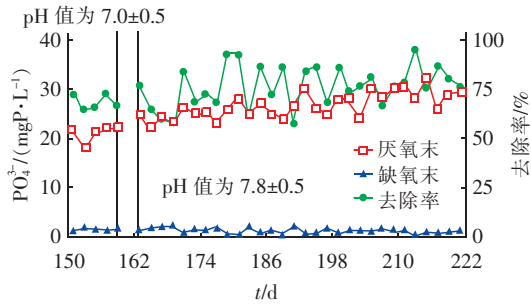


图 1 不同 pH 值条件下 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 的除磷效果

Fig. 1 Removal effect of phosphorus in $\text{SBR}_{\text{n}3}$ at different pH

图 2 为不同 pH 值条件下 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 的脱氮效果。可以看出, pH 值的提高导致缺氧末 NO_2^- 浓度 ($\text{NO}_{2\text{ano}}^-$) 从 12 mgN/L 逐步下降至 6 mgN/L , 受体消耗量的增加表明更多 PHA 在缺氧段被还原。由于聚磷菌对 PHA 的利用多偏向于异化产能, 该结果也暗示了 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 中 DPAO 的活性增强或糖原代谢途径的削弱。同时, 也使得 NO_2^- 反硝化产能可以更有效地耦合于 PO_4^{3-} 缺氧吸收与 Poly-P 的合成, P/N 值(缺氧吸磷量与受体消耗量之比)相应从 0.16 molP/mole^- 升高至 0.18 molP/mole^- 。

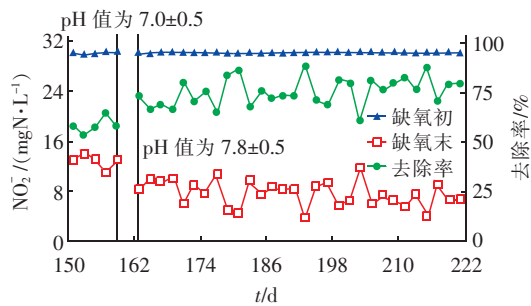
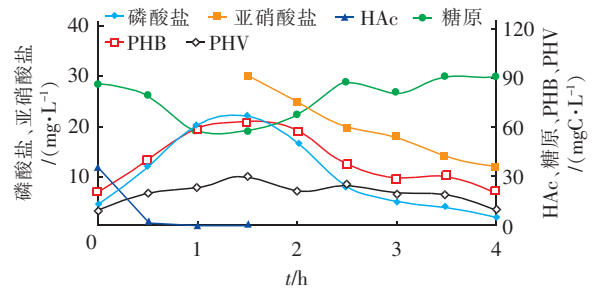


图 2 不同 pH 值条件下 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 的脱氮效果

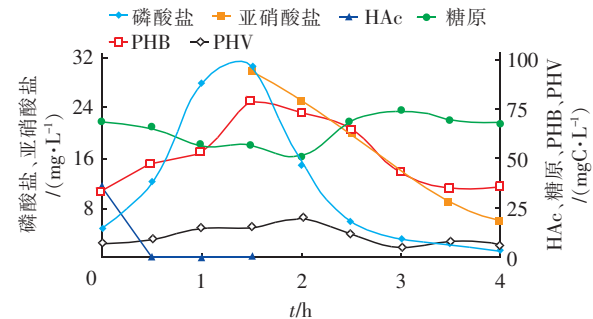
Fig. 2 Removal effect of nitrite in $\text{SBR}_{\text{n}3}$ at different pH

2.2 pH 值对计量学的影响

图 3 为不同稳态 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 典型运行周期中关键物质的变化。



a. pH 值为 7.0 ± 0.5



b. pH 值为 7.8 ± 0.5

图 3 不同稳态 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 典型运行周期中关键物质的变化

Fig. 3 Profiles of key substances during typical operational cycles in different stable $\text{SBR}_{\text{n}3}$

从图 3 可以看出, 两种 pH 值条件下系统均表现出短程反硝化除磷行为, 但其在生化计量学上差别较大。其中厌氧段 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 值、 $\Delta\text{Gly}/\Delta\text{HAc}$ 值和 $\Delta\text{PHA}/\Delta\text{HAc}$ 值分别由原来的 0.49、0.78 和 1.67 变为 0.71、0.59 和 1.46 (见表 3)。可见微碱性条件下运行的 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 具有更趋近高富集度 DPAO 的代谢路径, $\Delta\text{Gly}/\Delta\text{HAc}$ 值和 $\Delta\text{PHA}/\Delta\text{HAc}$ 值与经典的式(1)相吻合。

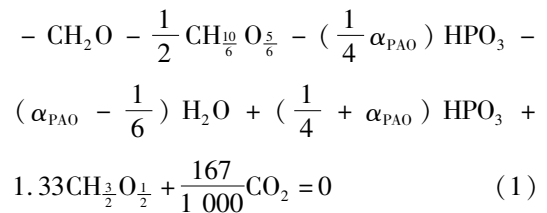


表 3 不同 pH 值下稳态运行 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 典型运行周期中关键物质数量的变化量

Tab. 3 Change of key substances amounts during typical operational cycles in stable $\text{SBR}_{\text{n}3}$ at different pH

项 目	厌氧段			缺氧段		
	$\text{SBR}_{\text{n}3}^{[2]}$	$\text{SBR}_{\text{n}3}^{\text{a}}$	$\text{SBR}_{\text{n}5}^{[2]}$	$\text{SBR}_{\text{n}3}^{[2]}$	$\text{SBR}_{\text{n}3}^{\text{a}}$	$\text{SBR}_{\text{n}5}^{[2]}$
HAc / ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)	-36	-36	-36	—	—	—
PO_4^{3-} / ($\text{mgP} \cdot \text{L}^{-1}$)	17.6	25.5	30.8	-20.4	28.9	-34.5
糖原 / ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)	-28.2	-21.3	-18.9	31.3	20.8	21.2
PHB / ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)	41.7	44.5	48.1	-42.1	-42.8	-45.0
PHV / ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)	19.5	8.0	3.8	-19.6	-8.6	-4.1

注: 数字前的负号表示物质消耗; ^a 表示 $\text{SBR}_{\text{n}3}$ 在高 pH 值下运行。

然而,糖原和 PHV 的变化显示系统存在糖原醇解作用。Welles 等^[12]认为,除磷系统 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 值在 0.01 ~ 0.93 molP/molC 之间,且与 *Candidatus Accumulibacter* 组成、Poly-P 含量、pH 值和 GAO 有关。该试验中, $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 值的变化表明系统展现了 DPAO、GAO 共存的混合代谢特征。

另外,从表 3 还可以看出,与 1 ~ 60 d 单独以 NO_3^- 为受体的 SBR_{n5} 相比^[2],优化后的 SBR_{n3} 可能发生与其相同的反硝化除磷代谢模式,但在等量受体下的磷去除率较低,这可能与 NO_2^- 反硝化产能系数较低及特定的 DPAO 流失有关。

2.3 pH 值对厌氧释磷的影响

通过静态试验考察稳态污泥 (pH 值为 7.8 ± 0.5) 在不同 pH 值条件下的厌氧释磷效果,结果如图 4 所示。可以看出,污泥的释磷量随着 pH 值的升高而增加。这是由于高 pH 值会减小质子的推动力,使污泥用于乙酸运输及转化所需的 ATP 增加,从而导致更多的 Poly-P 水解及磷释放^[9]。

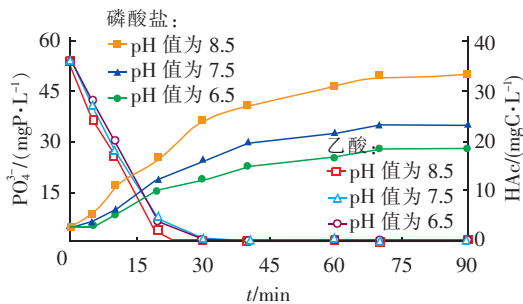


图 4 pH 值对污泥厌氧释磷的影响

Fig. 4 Effect of pH on anaerobic phosphorus release

在 pH 值为 5.5 ~ 8.2 条件下,1 mol 的乙酸被

聚磷菌吸收所需的能量 ΔG^0 与 ΔpH 值成正比,表现为式(1)中的相应系数($0.25 + \alpha_{\text{PAO}}$)。基于图 4 初始段 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 值及维持系数为 3.0×10^{-3} mmolATP/(mmolC · h)的假设,可得到 α_{PAO} 和 pH 值的关系式: $\alpha_{\text{PAO}} = 0.12\text{pH}_{\text{out}} - 0.7767$ 。由此可知,本系统中污泥 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 值与 pH 值的计量学系数 $0.25 + \alpha_{\text{PAO}}$ 为 $0.12\text{pH}_{\text{out}} - 0.5267$ 。与 Smolders 等的 $0.19\text{pH}_{\text{out}} - 0.85$ 相比,在常规 pH 值下本系统中 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 值偏小,表明 GAO 的代谢活性较强,这也是 pH 值对厌氧释磷影响减弱的内因。

2.4 pH 值对菌群生长的影响

综上所述,GAO 在以 NO_2^- 为受体的除磷系统中普遍存在,且其生长和代谢受 pH 值的影响。按前期提出的方法^[2]对污泥中 DPAO、GAO、OHO(一般异养菌)的含量变化进行估算(见表 4),在 pH 值为 7.8 ± 0.5 的系统中,DPAO 在污泥中的占比由初始的 28% ~ 41% 增加至 38% ~ 54%,而 GAO 则从 54% ~ 67% 下降至 41% ~ 57%。数量仍然偏高的 GAO 可能与厌氧段一次性注入乙酸有关。Tu 等^[13]认为,减慢乙酸的投加速度,降低其液相浓度有利于聚磷菌对 GAO 的竞争。另外,较低的 MLVSS 浓度,说明高 pH 值条件下系统耗散的能量增多,污泥合成量减少。从表 4 可以看出,在 pH 值为 7.8 ± 0.5 条件下,含磷率(非聚磷菌的含磷率按 0.02 mgP/mgVSS 计)的升高与系统除磷效率的改善相一致,较高的 Poly-P 含量更利于 DPAO 趋向通过 DPAO 比磷酸盐释放速率 (SPRR) 的提升(糖原醇解途径减弱)获取乙酸基质^[12]。

表 4 稳态污泥中 DPAO、GAO 和 OHO 的变化

Tab. 4 Change of DPAO, GAO and OHO in stable sludge

厌氧段 pH 值	MLVSS/ (mg · L ⁻¹)	DPAO/%	GAO/%	OHO/%	污泥含磷率/ (mgP · mg ⁻¹ VSS)	DPAO 含磷率/(mgP · mg ⁻¹ VSS _{DPAO})	SPRR/(mgP · g ⁻¹ VSS _{DPAO} · h ⁻¹)
7.0 ± 0.5	920	28 ~ 41	54 ~ 67	5	0.040	0.068 ~ 0.091	31.1 ~ 44.5
7.8 ± 0.5	840	38 ~ 54	41 ~ 57	5	0.052	0.079 ~ 0.104	37.4 ~ 53.2

3 结论

通过运行以 NO_2^- 为受体的 SBR_{n3} 反应器,发现厌氧段 pH 值升高(由 7.0 ± 0.5 升高至 7.8 ± 0.5) 有利于改善系统的 NO_2^- 利用水平及磷去除率(由 66% 升高至 78%)。物质转化规律及计量学分析表明,微碱性环境可以促使污泥趋近于经典的除磷厌氧生化模式,但依然呈现出 DPAO 和 GAO 混合代谢的特征。关联于 pH 值的 $\Delta\text{PO}_4^{3-}/\Delta\text{HAc}$ 计量学系数

显示,短程反硝化除磷系统中存在 GAO 干扰。利用 pH 值的优化运行策略,GAO 在污泥中的含量由 54% ~ 67% 降低至 41% ~ 57%。

参考文献:

- [1] 郝晓地,李天宇,吴远远,等. A²/O 工艺用于污水处理厂升级改造的适宜性探讨[J]. 中国给水排水, 2017,33(21):18-24.

- Hao Xiaodi, Li Tianyu, Wu Yuanyuan, *et al.* Discussion on suitability of A^2/O process for upgrading of wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(21): 18–24 (in Chinese).
- [2] 蒋轶锋, 朱润晔, 郑建军, 等. 亚硝酸盐为电子受体的反硝化除磷工艺特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28(12): 1094–1099.
- Jiang Yifeng, Zhu Runye, Zheng Jianjun, *et al.* Process characteristics of denitrifying dephosphatation using nitrite as electron acceptor [J]. China Environmental Science, 2008, 28(12): 1094–1099 (in Chinese).
- [3] 吕小梅, 李继, 李朝林, 等. 不同电子受体除磷污泥相似性与菌群结构研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 935–941.
- Lü Xiaomei, Li Ji, Li Chaolin, *et al.* Microbial similarity and community structure of phosphorus removal sludge with different electron acceptors [J]. China Environmental Science, 2014, 34(4): 935–941 (in Chinese).
- [4] Pijuan M, Ye L, Yuan Z G. Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms [J]. Water Res, 2010, 44(20): 6063–6072.
- [5] Zhou Y, Oehmen A, Lim M, *et al.* The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants [J]. Water Res, 2011, 45(15): 4672–4682.
- [6] Wang Y Y, Zhou S, Ye L, *et al.* Nitrite survival and nitrous oxide production of denitrifying phosphorus removal sludges in long-term nitrite/nitrate-fed sequencing batch reactors [J]. Water Res, 2014, 67: 33–45.
- [7] Marcelino M, Wallaert D, Guisasola A, *et al.* A two-sludge system for simultaneous biological C, N and P removal via the nitrite pathway [J]. Water Sci Technol, 2011, 64(5): 1142–1147.
- [8] Weissbrodt D G, Holliger C, Morgenroth E, *et al.* Modeling hydraulic transport and anaerobic uptake by PAOs and GAOs during wastewater feeding in EBPR granular sludge reactors [J]. Biotechnol Bioeng, 2017, 114(8): 1688–1702.
- [9] Weissbrodt D G, Schneiter G S, Fürbringer J M, *et al.* Identification of trigger factors selecting for polyphosphate- and glycogen-accumulating organisms in aerobic granular sludge sequencing batch reactors [J]. Water Res, 2013, 47(19): 7006–7018.
- [10] 胡筱敏, 李微, 刘金亮, 等. pH 对以亚硝酸盐为电子受体反硝化除磷的影响 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(5): 2144–2149.
- Hu Xiaomin, Li Wei, Liu Jinliang, *et al.* Influence of pH on denitrifying phosphorus removal using nitrite as electron acceptor [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(5): 2144–2149 (in Chinese).
- [11] Fang H H P, Zhang T, Liu Y. Characterization of an acetate-degrading sludge without intracellular accumulation of polyphosphate and glycogen [J]. Water Res, 2002, 36(13): 3211–3218.
- [12] Welles L, Tian W D, Saad S, *et al.* Accumulibacter clades Type I and II performing kinetically different glycogen-accumulating organisms metabolisms for anaerobic substrate uptake [J]. Water Res, 2015, 83: 354–366.
- [13] Tu Y J, Schuler A J. Low acetate concentrations favor polyphosphate-accumulating organisms over glycogen-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal from wastewater [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(8): 3816–3824.



作者简介: 蒋轶锋 (1978 –), 男, 浙江上虞人, 博士, 副教授, 主要研究方向为水处理技术。

E-mail: jyf@zjut.edu.cn

收稿日期: 2018–11–08