

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.11.014

锌难溶物硝化抑制作用实证研究

王金江¹, 张平², 王旭¹, 唐一¹, 张玉峰¹

(1. 浦华环保有限公司, 北京 100084; 2. 昌邑紫光水业有限公司, 山东 昌邑 261300)

摘要: 锌离子对活性污泥的硝化功能具有抑制作用,但污水厂进水中往往含有碱性物质,会导致锌以难溶物形态存在于悬浮物中。基于此,结合某污水厂具体运行情况,就锌难溶物对活性污泥硝化功能的抑制作用进行了定性和定量分析。首先针对该污水厂进水混合液和上清液分别进行硝化功能抑制性实验,确定抑制物主要存在于悬浮物中,并通过对比锌含量和硝化抑制程度,判断锌难溶物即是抑制硝化功能的主要物质。随后就锌难溶物对活性污泥硝化功能的抑制进行了定量分析,发现当进入系统的锌含量在5 mg/L以下时,抑制作用不明显;当进水锌含量在7.5 mg/L以上时,活性污泥的硝化功能受到显著抑制。同时,由于锌难溶物具有可沉淀的特征,易在活性污泥中积累,并可逐渐增强其硝化抑制作用。此外,锌对硝化功能的抑制作用不会随锌停止进入系统而在短期内消失。

关键词: 锌; 难溶物; 硝化抑制; 活性污泥

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)11-0079-04

Empirical Study on Nitrification Inhibited by Zinc Insoluble Substances

WANG Jin-jiang¹, ZHANG Ping², WANG Xu¹, TANG Yi¹, ZHANG Yu-feng¹

(1. THUNIP Co. Ltd., Beijing 100084, China; 2. Changyi Ziguang Water Industry Co. Ltd.,
Changyi 261300, China)

Abstract: Zinc ions can inhibit the nitrification of activated sludge, but the influent of wastewater treatment plants often contains alkaline substances, which lead to the existence of zinc in the form of insoluble substances in the influent suspended solids. The inhibition effect of zinc insoluble substances on nitrification of activated sludge was analyzed qualitatively and quantitatively based on the operation practice of a wastewater treatment plant. Firstly, the nitrification inhibition test in the mixed liquid and supernatant of the influent of the plant was carried out respectively, and the inhibition was determined to exist mainly in the influent suspended solids, and zinc insoluble substances were confirmed to be the main substances to inhibit nitrification by comparing the content of zinc and the degree of nitrification inhibition. Then, the inhibition of zinc insoluble substances on the nitrification of activated sludge was quantitatively analyzed, and it was concluded that the inhibition effect was not obvious when the zinc content in the system was less than 5 mg/L. However, the nitrification of activated sludge was significantly inhibited when the zinc content in the influent was above 7.5 mg/L. In addition, zinc insoluble substances were easy to accumulate in activated sludge and gradually enhanced their inhibition effect due to precipitation. The inhibition of zinc on nitrification did not disappear in a short period when zinc stopped

entering the system.

Key words: zinc; insoluble substance; nitrification inhibition; activated sludge

城市污水处理厂会因某些工业毒性物质的进入而影响对污染物的去除。根据有关研究^[1], 锌离子对氨氮的生物硝化作用具有抑制性。但结合某些污水厂的实际运行情况, 进水 pH 偏碱性的情况较多, 且为保证生物脱氮功能, 污水中要求有适当的碱度, 这种情况下, Zn^{2+} 会与 OH^- 或 CO_3^{2-} 等结合形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 ZnCO_3 等不溶于水的物质。因此, 锌是否仍然会对硝化功能产生抑制作用需予以研究。

李维等^[2]的研究表明, 当纳米氧化锌颗粒物浓度为 10~50 mg/L 时, 可抑制活性污泥的硝化性能。该研究仅对纳米氧化锌进行了分析, 未对污水中可能存在的其他锌难溶物展开研究; 王桂萍等^[3]认为, 某些微生物对固态化的锌有活化作用, 微生物有可能对进水中存在于悬浮物或其他离散状态的锌难溶物予以活化并通过吸附等微生物营养吸收的方式进入体内, 从而对微生物造成功能抑制性毒害作用, 但其未对污水处理的硝化功能进行专题研究。

可见, 上述研究主要着眼于锌离子对硝化作用的抑制, 对锌难溶物还缺乏系统性的定性和定量分析。因此, 笔者结合污水处理厂的实际问题, 对锌难溶物的硝化抑制作用进行了定性和定量分析, 研究了此种物质停止进入系统后其毒性抑制作用能否被快速消除, 这对于解决措施的提出具有重要意义。同时, 对锌难溶物停止进入系统后其硝化功能的恢复时间进行了研究。

1 工程概况

1.1 工程简述

某污水厂的规模为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 出水水质执行一级 A 标准。因紧邻工业园区, 60% 以上的来水为工业废水。运行过程中发现生物硝化功能受抑制, 出水氨氮浓度由 0.5~1.5 mg/L 升高至 5~8 mg/L, 并有进一步升高的趋势。检测进水水质发现, 锌含量超过相关标准, 经常在 10 mg/L 左右, 有时高达 20 mg/L。进一步分析表明, 锌存在于进水悬浮物(SS)中, 其上清液基本不含锌。结合本厂的情况, 上游企业主要为纺织印染废水, 排水偏碱性, 因而该污水厂进水 pH 一般在 7.5~8.5 之间。由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 等均为不溶于水的物质, 因而可以判断, 进

水中的锌以沉淀物形态存在, 并可能对活性污泥系统的硝化功能产生抑制作用。

1.2 实验目的和基本方案

1.2.1 实验一

确定进水 SS 中存在的锌难溶物是起硝化抑制作用的主要物质。检测污水厂进水混合液中的锌含量, 并对混合液和上清液分别进行氨氮硝化实验, 如上清液对硝化功能无抑制作用, 而混合液对硝化功能有抑制作用, 则可证明毒性物质存在于进水悬浮物中, 同时研究混合液中锌含量与硝化抑制性是否存在对应关系, 从而可以判断锌难溶物是否是硝化抑制作用的主要影响物质。具体步骤如下:

①以污水厂进水为实验用水, 每日分 5 个批次, 每批次间隔 2 h, 共取进水约 20 L, 混合均匀后测定混合液中锌含量。随后均分为两份, 其中一份充分搅匀, 取样进行硝化实验, 另一份静置 12 h, 取上清液进行硝化实验。②以具有硝化功能的活性污泥为实验用泥, 以 2 L 烧杯为曝气装置, 用活性污泥与污水配制成 MLSS 为 4 000 mg/L 的混合液 1.5 L, 并曝气 16 h。曝气结束后静置 30 min, 随后取上清液检测氨氮浓度。实验每天进行一次, 从 12 月 30 日持续至 1 月 15 日, 每日更换实验所用的活性污泥。

1.2.2 实验二

对锌难溶物的硝化抑制作用进行定量分析。具体步骤如下: ①配制不含有锌的活性污泥混合液, 污泥为硝化功能正常的活性污泥, 污水为人工配水。采用蒸馏水、醋酸钠、氯化铵、磷酸二氢钾、碳酸钠等配制实验用水, 其氨氮、 BOD_5 、总磷、碱度分别约为 30、100、3、500 mg/L。②采用活性污泥和污水配制 MLSS 为 4 000 mg/L 的混合液, 取 1.5 L 混合液放入烧杯中进行曝气。曝气结束后取上清液测定氨氮, 确认系统的活性污泥硝化功能可以模拟运行条件后进行后续实验。③向上述实验装置中分别投加 0、5、7.5、10 mg/L 的锌(采用氯化锌配制), 继续曝气。曝气 4 h 后静沉 30 min, 取 300 mL 上清液测定氨氮, 并向实验装置中加入等体积含有相应锌含量的污水, 继续曝气。上述过程为 1 个周期, 实验共进行 11 个周期。

1.2.3 实验三

考察锌难溶物停止进入系统后硝化功能的恢复情况。具体步骤如下: 经过上述实验后, 向原投加 10 mg/L 锌的装置中停止投加锌, 继续延续上述曝气周期实验, 以观察系统中微生物的硝化能力是否可以在短期内得以恢复。据报道^[4], 硝化功能在抑制物停止进入系统后 10 个周期内完全恢复, 因此本实验拟进行 11 个周期。

2 结果与讨论

2.1 锌难溶物对硝化作用的抑制

活性污泥对混合液与上清液中氨氮的去除效果如图 1 所示。可以看出, 上清液的出水氨氮在 0.44~1.77 mg/L 之间, 与一般活性污泥工艺的硝化水平相当, 说明上清液中不存在或存在很少抑制硝化功能的物质。混合液的出水氨氮浓度显著高于上清液。另外, 12月30日—1月5日的混合液出水氨氮浓度显著高于 1月6日之后的, 说明 1月5日之前的硝化抑制作用更强。对比进水混合液中的锌含量, 1月5日之前锌含量较高, 在 7.6~13.5 mg/L 之间, 1月6日之后则逐渐降低至 3.5 mg/L。由此可见, 进水混合液中锌含量与硝化抑制作用显著相关。综上所述, 对氨氮硝化作用具有抑制性的物质存在于进水 SS 中, 且因锌含量与硝化抑制作用呈对应关系, 可以认定锌难溶物即是硝化抑制作用的主要物质。

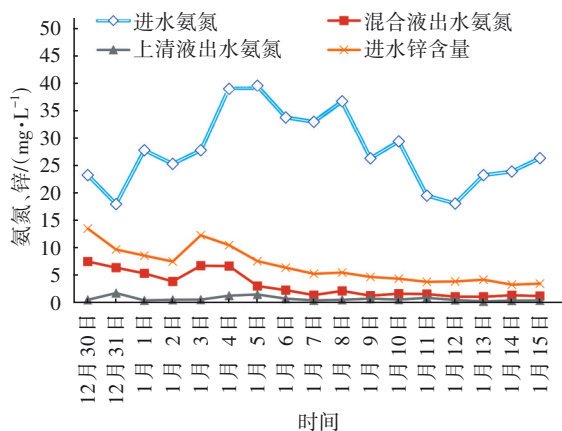


图1 活性污泥对混合液与上清液中氨氮的去除效果

Fig.1 Removal effect of activated sludge on ammonia nitrogen in mixture and supernatant

2.2 对锌难溶物硝化抑制性的定量分析

图 2 为锌含量对出水氨氮的影响。可以看出, 未投加锌的系统出水氨氮在 0.35~1.57 mg/L 之间,

均值为 0.72 mg/L。进水氨氮为 30 mg/L 时, 未受抑制系统的硝化率为 97.6%。当锌投加量为 5 mg/L 时, 出水氨氮浓度与未加锌系统基本相当, 在 0.4~1.8 mg/L 之间, 硝化率为 96%, 硝化抑制率为 1.6%, 可以认为, 硝化作用并未受到抑制。当锌投加量为 7.5 mg/L 时, 初期出水氨氮最低为 1.1 mg/L, 至第 6 周期升至最高, 为 7.6 mg/L; 之后没有继续升高, 硝化作用趋于稳定, 硝化率均值为 78%, 硝化抑制率为 20%。当锌投加量为 10 mg/L 时, 出水氨氮由初期的 3.98 mg/L 升高至 21.1 mg/L, 硝化抑制率达到 69%, 且实验后期硝化抑制率仍呈持续升高趋势。

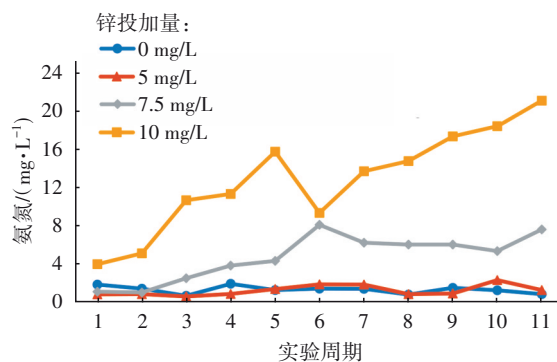


图2 锌含量对出水氨氮的影响

Fig.2 Effect of zinc content on ammonia nitrogen in effluent

综合上述分析可知, 当锌投加量在 5 mg/L 以下时, 对活性污泥基本无硝化抑制作用。随着投加量的增加, 对活性污泥产生的抑制作用逐渐加强。实验初期的氨氮硝化抑制作用较弱, 而后期氨氮浓度逐渐升高, 如当投加 10 mg/L 锌时, 初期硝化抑制率较低, 而后期升高至 69%。这是因为实验是持续进行的, 加入系统中的锌会以沉淀物的形态存在于活性污泥中, 无法随出水排出系统, 因而会在系统中积累, 从而对活性污泥硝化功能的抑制产生累积效应。根据锌的投加方式可知, 每次投加的锌使系统中锌含量增加了第一次投加量的 1/5, 在锌投加量为 10 mg/L 的系统中, 实验末期锌含量积累至 20 mg/L。根据文献^[1], 当锌浓度为 20 mg/L 时, 抑制率达到 40%。而本实验中锌含量积累到 20 mg/L 时, 产生的抑制率为 69%, 这是由于锌是渐次增加的, 其与活性污泥接触时间较长, 对活性污泥的硝化抑制会有持续性作用, 因而其对硝化的抑制作用可能要强于一次性投加 20 mg/L 所形成的抑制效果。锌投加量为 5 mg/L 的系统中, 在实验后期锌积累浓度应达到

10 mg/L,但仍未对活性污泥产生抑制。分析原因,可能是在锌较小的投加量下,活性污泥中硝化菌的增长量超过了受锌抑制的数量,因而系统仍可保证良好的硝化功能。而在锌投加量为7.5和10 mg/L的系统中,可能是因为锌所能影响到的硝化菌数量超过了活性污泥中硝化菌增殖的数量,因而导致了活性污泥的硝化抑制作用逐渐增强。

2.3 硝化功能恢复分析

原加锌10 mg/L的系统停止加锌后,相比于未加锌系统同步运行中的各周期出水氨氮情况可知,未加锌系统出水氨氮浓度较低,在0.31~1.25 mg/L之间。而向原加锌10 mg/L的装置中停止加锌后,出水氨氮在21.51~24.62 mg/L之间。可见,锌停止加入系统后,受锌抑制活性污泥的硝化功能无法在短期内自行恢复。

3 结论

① 在污水厂运行中,因活性污泥系统要保持一定的碱度,锌在生化系统中以难溶物的形态存在于活性污泥中是一个极可能发生的情况,这会导致锌在活性污泥中的积累,从而对活性污泥造成毒性抑制作用,但这个问题易被忽略,应引起重视。

② 在锌以难溶物形态存在的条件下,仍然会对活性污泥的硝化功能造成抑制,这是由于锌难溶物以微小形态存在于悬浮物中,可以与微生物充分接触,并可能会在部分微生物特定作用下溶解后进入硝化菌体内,从而使硝化功能受到抑制。

③ 锌以难溶物形态存在会造成其在活性污泥中积累,并使抑制作用逐渐增强。当进水中锌含量较低时,受影响的硝化菌数量可能小于硝化菌的增殖数量,因而对系统的硝化功能不会造成抑制;但当受到其影响的硝化菌数量超过系统中硝化菌的增殖数量时,其对硝化功能将产生显著抑制,并且由于锌无法排出系统,其抑制作用逐渐增强。

④ 当活性污泥的硝化功能受到抑制后,停止向系统投加锌,短时间内活性污泥的硝化功能无法自行恢复。需采取以下措施:停止锌进入污水厂,以消除其来源;系统内的锌应尽快排出系统,以消除抑制作用,由于系统内的锌以难溶物形态存在,无法随出水离开系统,短期内只能通过排泥的方式予以去除;在排出污水厂活性污泥的同时应补充硝

化性能良好的污泥,以确保污水厂的稳定运行;对于锌难溶物长期与活性污泥作用是否会发生钝化作用从而降低毒性应进一步研究。

参考文献:

- [1] 王峰,刘易,杨海真. 重金属抑制硝化过程的 *amoA* mRNA 作用途径[J]. 中国环境科学, 2010, 30(9): 1226-1229.
WANG Feng, LIU Yi, YANG Haizhen. Comparison of *amoA* mRNA during inhibition of nitrifying activity by heavy metals[J]. China Environmental Science, 2010, 30(9): 1226-1229(in Chinese).
- [2] 李维,石先阳. 氧化锌纳米颗粒对SBR中活性污泥脱氮性能及硝化细菌丰度的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(48): 4549-4558.
LI Wei, SHI Xianyang. Effects of ZnO nanoparticles on nitrogen removal performance and nitrifying bacteria abundance of activated sludge in SBR [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(48): 4549-4558(in Chinese).
- [3] 王桂萍,郭明志,陈亚华,等. 抗铜细菌对难溶性铜的活化及其强化植物修复铜污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2): 332-338.
WANG Guiping, GUO Mingzhi, CHEN Yahua, et al. Solubilization of insoluble copper and enhancement of phytoremediation by copper-resistant bacteria inoculated to copper-contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(2): 332-338 (in Chinese).
- [4] 晋玉亮,王旭,杨冲,等. 苯胺对氨氮硝化反应抑制作用的实证研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(23): 85-87.
JIN Yuliang, WANG Xu, YANG Chong, et al. Empirical study on aniline inhibition on nitrification of ammonia nitrogen[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(23): 85-87(in Chinese).

作者简介:王金江(1982-),男,山东潍坊人,大学本科,工程师,主要研究方向为污水处理及资源化利用。

E-mail: 750327358@qq.com

收稿日期: 2020-03-05

修回日期: 2020-06-07

(编辑:任莹莹)