

pH 值对包埋固定化技术反硝化脱氮的影响

宋佳强¹, 李 军¹, 陈光辉¹, 张振家²

(1. 北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 上海交通大学
环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 在配水条件下, 考察了 pH 值对包埋固定化技术反硝化脱氮的影响。结果表明, 通过包埋固定化技术固定的反硝化菌经过驯化后, 在酸性条件下其反硝化能力受到抑制, 系统的 pH 值沿程升高; 在中性和偏碱性条件下表现出了较好的反硝化能力, 系统的 pH 值先升后降, 在起始 pH 值 = 8 和 9 时出现了亚硝态氮的积累。包埋固定化反硝化菌在 pH 值 = 8 时有最佳的反应速率, 在填充率为 20% 的情况下, 可在 60 min 时去除 45 mg/L 的硝态氮。由于包埋固定化颗粒需要传质作用才能实现反硝化菌与原水中碳源和硝态氮的接触, 导致反应时间较反硝化污泥长, 因此当 pH 值 = 9 时, 其亚硝态氮积累现象出现的时间较反硝化污泥延后。

关键词: 包埋固定化技术; 反硝化菌; 脱氮; pH 值; 亚硝态氮

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0078-05

Influence of pH on Denitrification with Embedded Immobilized Technology

SONG Jia-qiang¹, LI Jun¹, CHEN Guang-hui¹, ZHANG Zhen-jia²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science & Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The influence of pH on denitrification with embedded immobilized technology was investigated using simulated wastewater. The results showed that, the denitrification efficiency of the immobilized denitrifying bacteria was inhibited under acidic conditions, and the system pH increased with time. High denitrification efficiency was achieved under neutral and alkaline conditions, in which the system pH decreased after initially increased. Nitrite nitrogen accumulation was observed at the initial pH of 8 and 9. The immobilized denitrifying bacteria showed the highest reaction rate at pH of 8, and with a filling rate of 20%, 45 mg/L of nitrate nitrogen was removed within 60 min. Mass transfer was critical to the contact of denitrifying bacteria and carbon source and nitrate nitrogen in raw wastewater, so the reaction time was longer than that of denitrifying sludge. When the pH value was 9, the appearance of the nitrite nitrogen accumulation of immobilized denitrifying bacteria was postponed, in comparison with denitrifying sludge.

Key words: embedded immobilized technology; denitrifying bacteria; nitrogen removal; pH; nitrite nitrogen

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07406002); 国家自然科学基金资助项目(51078008); 北京市教委重点项目(KZ201110005008)

通信作者: 李军 E-mail: jglijun@bjut.edu.cn

由于国内污水厂工艺限制,存在出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度偏高的问题,为使最终出水水质达到排放标准,需进行深度处理。利用包埋固定化技术将反硝化菌包埋在半透性的聚合物内可大大提高微生物浓度,使系统具有耐冲击负荷、环境敏感性低、易于固液分离和剩余污泥量少等优点^[1-2]。因此,采用包埋固定化技术固定反硝化细菌,通过投加碳源对二沉池出水进行反硝化深度处理,可使出水水质达到排放标准要求^[3]。

为了进一步明确包埋固定化微生物进行反硝化的情况,笔者以乙酸钠为外加碳源,对模拟二沉池出水进行了反硝化研究,在不同 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 负荷下,通过对 pH 值、ORP 等参数的控制,明确包埋颗粒进行反硝化的适宜 pH 值,同时对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累现象和 pH 值的相关性进行了探讨。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

采用实验室配水,便于控制反应器的各项参数。以乙酸钠为外加碳源, KNO_3 为硝态氮来源。以乙酸钠为碳源主要是基于其代谢途径较简单,可通过 β -氧化直接转化为乙酰辅酶 A 进入三羧酸(TCA)循环。Peng 等^[4]在不同温度下的研究表明,采用乙酸为碳源时的反硝化速率要高于乙醇和甲醇。

1.2 试验装置

试验装置采用有机玻璃制成的有效容积为 17 L 的流化床反应器,见图 1。

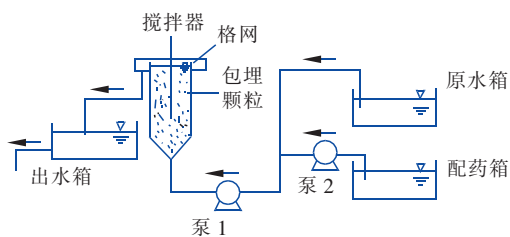


图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test device

包埋颗粒在反应器内的填充率为 20%。采用自来水作为原水注入原水箱,同时设置配药箱,由蠕动泵 2 泵入反应器;通过三通接头,自来水和配药箱内溶液混合后进入反应器,顶部设搅拌器,调整适当转速使包埋固定化颗粒能在反应器内充分混合;出水由顶部溢出,同时顶部设置格网,防止包埋颗粒随出水流出;从出水箱出来的水直接排入污水管网。

1.3 试验材料

包埋菌固定化颗粒以聚乙二醇(PEG)为载体,为黑色、3 mm × 3 mm × 3 mm 的立方体小块,表面光滑有弹性,机械强度高,密度(约为 1.04 g/cm³)略大于水,经过搅拌可以在反应器内呈流化状态。

1.4 分析项目和方法

$\text{NO}_3^- - \text{N}$:麝香草酚分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$:N-(1-萘基)-乙二胺光度法;pH 值和水温:DELTA 320 pH 计。采用 WTW 测定仪及相应探针监测液相 ORP,以了解系统的硝化、反硝化进程。

电镜扫描样品:取出部分包埋颗粒,清洗后,经 25% 戊二醇固定 1.5 h, PBS 清洗 3 遍,随后经 50%、70%、80%、90%、100% 的乙醇梯度脱水,每次 10 ~ 15 min,最后用乙酸异戊酯置换;于 37 °C 下干燥后,在样品表面镀上一层 1 500 nm 厚的金属膜,最后采用 Hitachi S-4300 型扫描电镜进行观察。

2 结果及分析

2.1 不同进水 pH 值下反硝化效果

在 HRT = 60 min 的条件下连续运行 60 d 后,从反应器中取一定量驯化成熟后的包埋固定化颗粒^[5],放于 500 mL 烧杯中,注入自来水淘洗 2 min,静置 20 s 后倒出液体,重复操作 5 ~ 10 次,至上清液澄清为止。此操作是为了消除取样时反应器中悬浮污泥和附着于包埋颗粒上的污泥对反硝化反应的干扰。

取 500 mL 原水加入 1 000 mL 烧杯中,通过加入 NaOH 和 HCl 调整原水 pH 值分别为 5、6、7、8 和 9。加入 125 mL 淘洗过的包埋固定化颗粒,使填充率为 20%。加入转子,在磁力搅拌器中使包埋固定化颗粒和原水完全混合,每 5 min 取 1 个水样,观测 pH 值、ORP、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的沿程变化。

2.1.1 pH 值、ORP 随时间的变化

关于 pH 值、ORP 与反硝化进程的关系,高景峰等^[6]研究发现,随反硝化的进行,pH 值不断上升直至反硝化结束转而持续下降;ORP 则减速下降,在反硝化结束时下降速度突然增加而出现拐点。不论使用何种碳源以及不论投加碳源的方式和数量如何都证明在反硝化结束时 pH 值和 ORP 有特征点出现,通过 pH 值上升速度的差别可以判断碳源是否充足,从而调控碳源的投加。

试验结果表明,在进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度较小时,反硝化本身产生的碱度提升了 pH 值,在起始 pH 值 =

5和6的酸性条件下,系统pH值逐步上升;而在中性和偏碱性条件下(起始pH值=7、8、9时),系统的pH值呈现先升高再降低的趋势。在反硝化过程中,在起始pH值=5、6、7、8和9的情况下,ORP全程降低。

pH值的变化主要有两方面的原因:首先,反硝化本身产生碱度,每反硝化1 mg硝态氮产生3.57 mg碱度,导致pH值升高;其次,由于采用乙酸钠作为碳源,而乙酸根离子在水中发生电离反应($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$),此反应导致系统水溶液偏碱性,而反硝化反应消耗乙酸根离子并将其中碳原子作为电子供体,导致反应向左端移动,此过程会使系统中 OH^- 离子浓度下降,表现为pH值下降。

2.1.2 氮的沿程变化

从试验还可知,在酸性条件下,反硝化速率不高,而在中性和偏碱性条件下,反硝化速率明显提高,并且TN去除率提升。但是在起始pH值=8、9条件下,出现了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。如果将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的总和即总氧化态氮($\text{NO}_x^- - \text{N}$)作为一个观测指标,更能表征反硝化的进行情况。不同起始pH值条件下 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的沿程变化曲线见图2。

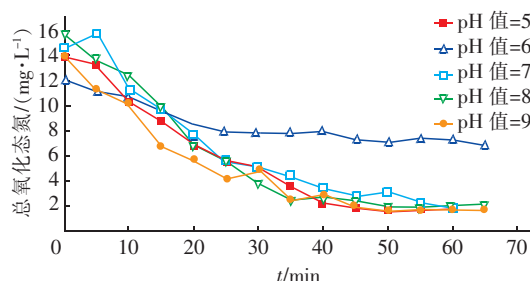


图2 不同起始pH值条件下 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 随时间的变化曲线

Fig.2 Change of $\text{NO}_x^- - \text{N}$ with time under different initial pH value

由图2可以看出,起始pH值=8条件下,曲线起始斜率最大,在35 min就基本反应完毕;起始pH值=9时,曲线起始斜率较pH值=8时小,在45 min左右基本反应完毕;起始pH值=7时,60 min时才将总氧化态氮基本去除;起始pH值=6时,曲线起始斜率明显放缓,在 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 起始浓度为12.2 mg/L时,反应65 min后仍剩余6.75 mg/L,反应速率较低;起始pH值=5时曲线斜率大于pH值=6时的,反应速率较快,50 min时基本反应完毕。

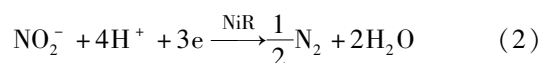
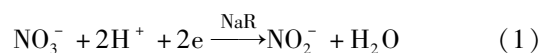
综上可知,利用包埋固定化技术进行反硝化是可行的,在进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度较低(15 mg/L左右)时,通过投加碳源,在中性和偏碱性条件下,经过35~50 min,基本上可完全去除水中的总氧化态氮。

2.2 恒定pH值下的反硝化效果

由2.1节可知,在中性和偏碱性条件下,反硝化反应速度更快、去除效果更好。因此,在配水条件下,在保证碳源充足的前提下,加入缓冲溶液,分别将pH值控制在7、8和9,同时提高原水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 负荷,观测ORP、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的沿程变化。

2.2.1 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累

结果表明,pH值=7、8时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累并不明显,而在pH值=9时,出现了明显的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度在5 min时开始上升,65 min时达到峰值(13.02 mg/L),然后逐渐下降,在95 min基本去除完毕。出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累这一现象和两个因素有关:第一,乙酸盐特有的代谢途径会直接参与生成乙酰辅酶A,然后进入三羧酸循环。这一特性导致乙酸盐较甲醇、葡萄糖等更易形成亚硝态氮的积累。如果将反硝化反应简化为以下反应^[7-8]:



可以将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累归结为先发生第1个反应,速度为 v_1 ,产生的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 参加第2个反应,速度为 v_2 ,当 $v_1 > v_2$ 时, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 即开始积累,而随着 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 作为底物浓度升高,诱使亚硝酸还原酶活性增强,导致 v_2 变大,同时,随着 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作为底物浓度减少, v_1 变小,当 $v_1 = v_2$ 时, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累达到峰值。当pH值=9时,第1个反应进行得较为迅速,而在生成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 后, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原到 N_2 的速率缓慢,引起了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累。由于两个反应的速率差值而引起反硝化积累,这与一些研究者的结果相一致^[9-11]。pH值=9时出现不同于pH值=7、8时的现象,这可以归结为硝酸盐还原酶和亚硝酸盐还原酶对pH值的耐受范围不同,推断在pH值=9时,亚硝酸盐还原酶受到的抑制大于硝酸盐还原酶受到的抑制。

2.2.2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的去除效果

在碱性条件(pH值=8、9)下,包埋固定化颗粒对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和总氧化态氮的去除速率都明显大于

中性条件(pH 值=7)下的去除速率。

在 pH 值=8 时,60 min 时原水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 被完全去除。而在 pH 值=9 条件下,80 min 时水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 才基本被完全去除,但仍有 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 残余,直至 90 min 时, $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 才基本去除完毕。pH 值为 7、8、9 条件下,前 70 min 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均去除速率分别为 0.289、0.654 和 0.622 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$,对 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的平均去除速率分别为 0.256、0.653 和 0.450 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。所以,对于反硝化反应仅观测 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度变化是不完善的,在存在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的情况下,将 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 作为表征反硝化反应的指标更有意义。

在 pH 值=7 时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的去除速率均低于 pH 值=8 和 9 时的去除速率,说明此 pH 值条件下反硝化菌活性不强。在 pH 值=8 时,硝态氮和 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的去除速率均最快。在 pH 值=9 时,尽管 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除速率较高,但是 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的去除速率只有 0.450 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$,而计算发现此时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除速率远高于 pH 值=7 和 8 时的去除速率,这从另一方面说明了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。基于 Monod 方程的反硝化动力学公式^[7]为:

$$r_{\text{DN}} = \frac{kS}{K_s + S} \quad (3)$$

式中: r_{DN} 为反硝化速率, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$; S 为基质 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度, mg/L ; k 为最大比降解速率, d^{-1} ; K_s 为半反应速率常数, mg/L 。

由式(3)可以看出, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除速率与其浓度密切相关,在 pH 值=9 条件下,由于出现了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累现象,从而诱使 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原速率加快,远大于 pH 值=7 和 8 时的去除速率。

2.2.3 ORP 的沿程变化

Chen 等^[11]指出,ORP 拐点与系统内反硝化进程和生物活性都体现出密切相关性。Won 等^[12]同时利用 pH 值和 ORP 对 SBR 反应器内硝化反应进行监控,发现在某些时刻,ORP 出现的拐点并不是硝化反应的特征点,而 pH 值作为实时监控参数更为可靠。在恒定 pH 值条件下,随着反硝化反应的进行,系统 ORP 值沿程降低,只有在 pH 值=8 时 ORP 曲线出现了明显的拐点,分别出现在 20 和 65 min 时,而在 60 min 时,反硝化基本反应完毕,而在 pH 值=7 和 9 时,ORP 并未出现明显的拐点。

2.3 反硝化污泥的反硝化效果

取 125 mL 驯化好的反硝化污泥加入 1 000 mL 烧杯中,与 500 mL 原水充分混合,每 10 min 取 1 个水样。其中,搅拌 7 min 后静置 3 min,取上清液测硝态氮和亚硝态氮浓度,同时观测 pH 值和 ORP 的沿程变化,结果见图 3。

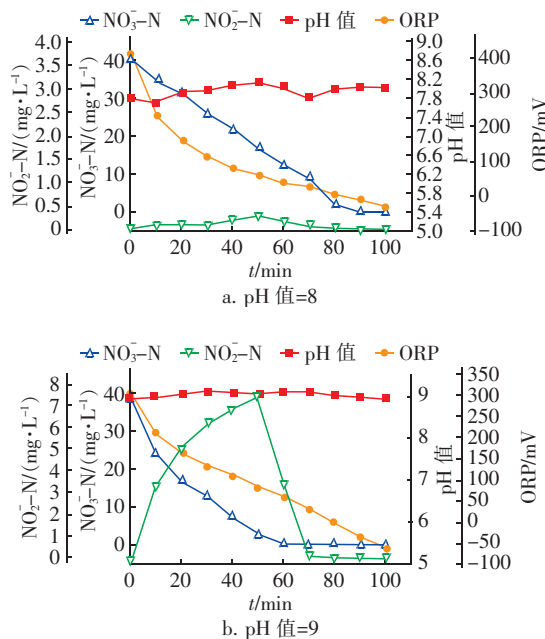


图3 pH 值=8 和 9 条件下利用反硝化污泥进行反硝化时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、ORP 和 pH 值随时间的变化

Fig. 3 Change of $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, ORP and pH with time at pH of 8 and 9 using denitrifying sludge

从图 3 可知,利用反硝化污泥进行反硝化时,亚硝态氮的积累同样和 pH 值密切相关,在 pH 值=8 时,亚硝态氮的积累峰值只有 0.27 mg/L ,而在 pH 值=9 时峰值达到了 7.40 mg/L 。反硝化污泥出现亚硝态氮积累峰值的时间与包埋固定化颗粒相同,均为 50 min。与包埋固定化颗粒不同的是,pH 值=9 时,反硝化污泥的亚硝态氮积累现象出现的时间提前,这是由于包埋固定化颗粒反硝化时需要进行传质作用,使得原水和细菌接触较混合完全的反硝化污泥所需的时间更长。

3 结论

① 通过包埋固定化技术固定的反硝化菌,在经过驯化后,在酸性条件下反硝化能力受到抑制,系统的 pH 值沿程升高;在中性和偏碱性条件下表现出了较好的反硝化能力,系统的 pH 值先升后降,在起始 pH 值=8 和 9 时出现了亚硝态氮的积累。

② 包埋固定化反硝化菌在 pH 值 = 8 时有最佳的反应速率,在填充率为 20% 的情况下,可以在 60 min 时去除 45 mg/L 的硝态氮。

③ 由于包埋固定化颗粒需要传质作用才能实现反硝化菌与原水中碳源和硝态氮的接触,导致反应时间较反硝化污泥更长,当 pH 值 = 9 时,其亚硝态氮积累现象出现的时间较反硝化污泥延后。

④ 在不加入缓冲液限定 pH 值的反硝化过程中,pH 值先升后降,ORP 沿程降低,反应中 ORP 未出现明显拐点;而在加入缓冲液限定 pH 值后,ORP 沿程降低,系统只在 pH 值 = 8 时出现了明显的拐点,故仅仅利用 ORP 来表征包埋固定化颗粒反硝化的效果是不够的。

参考文献:

- [1] Li Z K, Pu P M, Hu W P, et al. Improvement of Taihu water quality by the technology of immobilized nitrogen cycle bacteria[J]. Nuclear Science and Techniques, 2002, 13(2): 115 - 120.
- [2] Lin Y H, Hwang S C J, Wu J Y. Simultaneous removal of carbon and nitrogen from swine wastewater using an immobilized-cell reactor[J]. Environ Eng, 2006, 132(3): 423 - 429.
- [3] Qiao X L, Liu Z, Liu Z W, et al. Optimized immobilization of activated sludge in poly(ethylene glycol) gels by UV technology[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(8): 1342 - 1347.
- [4] Peng Y Z, Ma Y, Wang S Y. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process[J]. J Environ Sci, 2007, 19(3): 284 - 289.
- [5] 宋佳强, 李军, 陈光辉, 等. 利用包埋固定化技术进行反硝化脱氮的研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(23): 105 - 110.
- Song Jiaqiang, Li Jun, Chen Guanghui, et al. Denitrification using embedded immobilized denitrifying bacteria[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(23): 105 - 110(in Chinese).
- [6] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. SBR 法反硝化模糊控制参数 pH 和 ORP 的变化规律[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 39 - 43.
- Gao Jingfeng, Peng Yongzhen, Wang Shuying. Characters of fuzzy control parameters pH and ORP of denitrification in SBR process[J]. Environmental Science, 2002, 23(1): 39 - 43(in Chinese).
- [7] Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse[M]. 4th ed. New York: McGraw - Hill Inc, 2003.
- [8] Blaszczyk M. Effect of medium composition on the denitrification of nitrate by *Paracoccus denitrificans* [J]. Appl Environ Microbiol, 1993, 59(11): 3951 - 3953.
- [9] Martienssen M, Schulze R, Simon J. Capacities and limits of three different technologies for the biological treatment of leachate from solid waste landfill sites [J]. Acta Biotechnol, 1995, 15(3): 269 - 276.
- [10] Wilderer P A, Jones W L, Dau U. Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite[J]. Water Res, 1987, 21(2): 239 - 245.
- [11] Chen K C, Chen C Y, Peng J W. Real-time control of an immobilized-cell reactor for wastewater treatment using ORP[J]. Water Res, 2002, 36(1): 230 - 238.
- [12] Won S G, Ra C S. Biological nitrogen removal with a real-time control strategy using moving slope changes of pH (mV)- and ORP-time profiles [J]. Water Res, 2011, 45(1): 171 - 178.



作者简介: 宋佳强 (1987 -), 男, 河南新乡人, 硕士, 工程师, 研究方向为污水生物处理。

E-mail: songjiaqiang@126.com

收稿日期: 2018 - 06 - 12