



移动扫码阅读

施延君,董树杰,陈英,等.纳米 ZnO 浓度对 EBPR 系统除磷性能的影响[J].能源环境保护,2020,34(2):74-77.

SHI Yanjun, DONG Shujie, CHEN Ying, et al. Effect of ZnO nanoparticles concentration on the phosphorus removal of a EBPR system[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 74-77.

# 纳米 ZnO 浓度对 EBPR 系统除磷性能的影响

施延君<sup>1</sup>,董树杰<sup>2</sup>,陈英<sup>3</sup>,胡亚琴<sup>2</sup>,李琦<sup>2</sup>,陈孝孝<sup>2</sup>

(1.杭州余杭经济技术开发区产业服务中心,浙江杭州 311199;

2.浙江裕腾百诺环保科技股份有限公司,浙江杭州 311199;

3.浙江省工业环保设计研究院有限公司,浙江杭州 310012)

**摘要:**采用 SBR 工艺接种成熟的强化生物除磷(EBPR)絮状污泥,研究了不同浓度纳米 ZnO(ZnO NPs)对颗粒化 EBPR 系统性能的影响。结果表明:低浓度( $\leq 1$  mg/L)ZnO NPs 可促进厌氧释磷和好氧吸磷作用;随着 ZnO NPs 浓度的增加,磷酸盐及 COD 去除能力受到明显抑制;在厌氧释磷过程中,PAOs 对 ZnO NPs 的毒性更为敏感;与未受 ZnO NPs 污染的系统相比,ZnO NPs 浓度为 15 mg/L 条件下的释磷速率与吸磷速率分别下降了 0.1 mg/(gVSS·min)和 0.15 mg/(gVSS·min)。

**关键词:**纳米氧化锌;颗粒化 EBPR 系统;抑制;动力学

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0074-04

## Effect of ZnO nanoparticles concentration on the phosphorus removal of a EBPR system

SHI Yanjun<sup>1</sup>, DONG Shujie<sup>2</sup>, CHEN Ying<sup>3</sup>, HU Yaqin<sup>2</sup>, LI Qi<sup>2</sup>, CHEN Xiaoxiao<sup>2</sup>

(1. Hangzhou Yuhang Economic and Technological Development

Zone Industrial Service Center, Hangzhou 311199, China;

2. Zhejiang Yuteng Bio Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311199, China;

3. Zhejiang Province Industrial EP Design &amp; Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The impact of ZnO nanoparticles (ZnO NPs) on a granule-based enhanced biological phosphorus removal (EBPR) system inoculated with mature EBPR sludge by SBR process was studied. The results show that low concentration of ZnO NPs ( $\leq 1$  mg/L) promotes phosphorus release under the anaerobic condition and phosphorus absorption under the aerobic condition. The removal of phosphates and COD was significantly inhibited with the increase of ZnO NPs concentration. Phosphorus accumulation organisms (PAOs) is more sensitive to the toxicity of ZnO NPs during the phosphorus release process than the phosphorus absorption process. Compared with unpolluted EBPR systems, the phosphorus release and absorption rates of the systems polluted by 15 mg/L ZnO NPs decreases by 0.1 mg/(gVSS·min) and 0.15 mg/(gVSS·min), respectively.

**Key Words:** ZnO NPs; Granule-based EBPR system; Inhibition; Dynamic

## 0 引言

随着工农业发展和人民生活水平的提高,我

国磷污染物的排放量急剧增加<sup>[1-2]</sup>。由于磷的过量排放而引起的水体富营养化对农业、渔业、旅游业等诸多行业已产生严重危害,也对饮水卫生和

食品安全构成了巨大的威胁<sup>[3-5]</sup>。如何快速有效地提高污水处理厂的除磷效率已成为目前水处理领域亟待解决的问题<sup>[6]</sup>。EBPR 工艺是目前广泛接受和认可的经济有效的生物除磷工艺,该工艺要求厌氧和好氧交替运行以富集聚磷菌<sup>[7]</sup>(Phosphate Accumulating Organisms, PAOs)。PAOs 在 EBPR 系统中起关键除磷作用。然而,PAOs 对底物和环境条件十分敏感,容易受进水中含有的有毒有害物质所抑制从而导致 EBPR 系统的除磷效率下降甚至完全丧失。因此,为了提升 EBPR 系统运行的稳定性,探明各种抑制因子对 EBPR 系统的作用机制是当前污水生物除磷领域的研究热点。

纳米材料在工业生产和日常生活用品(如半导体和化妆品)中的广泛应用,使其无可避免的进入到市政污水中,进而进入污水处理厂。很多纳米颗粒具有抗菌性(比如 ZnO NPs、Ag NPs、TiO<sub>2</sub> NPs),因此纳米颗粒可能会给污水处理厂的正常运行造成冲击。而其中 ZnO NPs 是使用广泛、毒性较强的典型金属氧化物纳米材料,其大规模的使用也增加了其进入生态环境的可能性。因此,充分了解 ZnO NPs 对 EBPR 系统的作用是十分有必要的。

## 1 材料与方法

### 1.1 驯化污泥

实验采用有效容积为 10 L 的 SBR 反应器,以乙酸作为单一碳源富集 PAOs。反应器接种的活性污泥取自杭州市某污水厂的沉淀池。反应器每天运行 4 个周期,每周运行 6 h,其中厌氧 2.5 h、好氧 3 h、沉淀 20 min、排水 5 min、进水 5 min。每个周期进水 2.5 L,出水 2.5 L,反应器内污泥浓度维持在  $2\ 500 \pm 200\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,水力停留时间为 24 h,污泥停留时间为 10 d。反应器内的 pH 在 7.5±0.5 之间。

进水采用人工配制。进水时反应器中各指标理论值:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 含量为  $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量为  $15\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,COD 含量为  $200\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

系统中每升配水组分:32.5 mg CH<sub>3</sub>COONa;17.5 mg KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;29.325 mg K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>;5.90 mg NH<sub>4</sub>Cl;2.25 mg MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O;0.55 mg CaCl<sub>2</sub>;0.1 mg ATU 和 15 μL 微量元素。

每升微量元素组分<sup>[8-9]</sup>:10 g EDTA;0.15 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;0.03 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O;0.18 g KI;0.12 g

MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O;0.0438 g H<sub>8</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;0.12 g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O;0.15 g CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;1.5 g FeCl·6H<sub>2</sub>O。

### 1.2 批次试验

批次试验在有效容积为 1.5 L 的 SBR 反应器中进行,取已驯化完成的污泥 9 L,曝气 30 min 后,平均分装在 6 个已编号的小反应器内。每个小反应器中的 ZnO NPs 浓度分别为 0、1、3、7、10、15 mg/L。试验采用磁力搅拌器搅拌,厌氧 2.5 h,好氧 3 h。前 3 h 每隔 15 min 取样,后 1.5 h 每隔 30 min 取样,分别测定 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P、COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 测试方法

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P、MLSS、MLVSS、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、COD,具体测定方法参考《水和废水监测分析方法》第四版<sup>[10]</sup>。其中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 测定采用钼酸盐法;MLSS、MLVSS 测定采用重量法;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 测定采用纳氏试剂法;COD 测定采用重铬酸钾法<sup>[11-12]</sup>。

#### 1.3.2 参数分析方法

ZnO NPs 对 EBPR 系统释磷、吸磷的抑制关系可以通过非竞争性抑制模型对比拟合得到<sup>[13]</sup>,见式(1):

$$q_{\text{eff}} = \frac{q}{1+I/K_i} \quad (1)$$

由式(1)可得式(2):

$$\frac{q}{q_{\text{eff}}} = \frac{1}{K_i} I + 1 \quad (2)$$

式中:

$q_{\text{eff}}$ 是在不同抑制因素下的 EBPR 系统的速率,mg/(gVSS·min);

$q$ 是在不含抑制因子的(即空白对照组)EBPR 系统的速率,mg/(gVSS·min);

$K_i$ 是在抑制因子冲击下的 EBPR 系统的抑制系数,L/(gVSS·min);

$I$ 是抑制因子浓度,mg/L。

## 2 结果和讨论

### 2.1 ZnO NPs 对颗粒化 EBPR 系统除磷性能的影响

#### 2.1.1 对除磷性能的影响

不同浓度的 ZnO NPs 对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 的影响如图 1 所示。由图 1 可见,0~15 mg·L<sup>-1</sup>的 ZnO NPs 对 EBPR 系统 1 个周期的除磷效率有显著影响,厌氧释磷量和好氧吸磷量差异明显。当 ZnO NPs

浓度  $\leq 1$  mg/L 时,随着 ZnO NPs 浓度的增加,EBPR 系统在厌氧阶段释放的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度不断上升;好氧阶段吸收的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度也随着 ZnO NPs 浓度的增加而上升。在好氧阶段的 180 min 时,空白对照组与含有 1 mg/L ZnO NPs 的两个试验组的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度都降为 0。当 ZnO NPs 浓度  $> 1$  mg/L 时,随着 ZnO NPs 浓度的增加,EBPR 系统在厌氧阶段释放的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度的不断下降;好氧阶段中吸收的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度也随着 ZnO NPs 浓度的增加而下降。

从上述结果可以得出结论,在试验运行 1 个周期的过程中,1 mg/L 的 ZnO NPs 相比较空白组对 EBPR 系统中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的厌氧释放和好氧吸收有明显的促进作用。当 ZnO NPs 浓度  $\leq 1$  mg/L 时,对 PAOs 的生长有明显促进作用。而当 ZnO NPs 浓度  $> 1$  mg/L 时,随着浓度的增加对 EBPR 系统中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的厌氧释放和好氧吸收的抑制作用也越明显,对 PAOs 的生长有明显抑制作用。

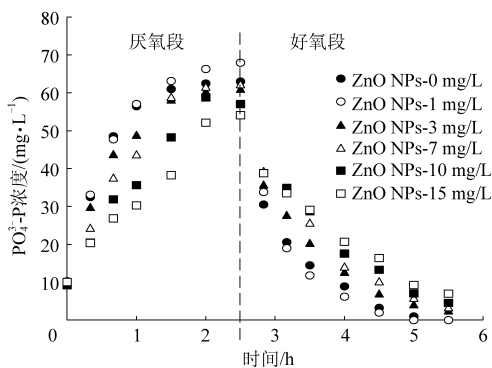


图 1 ZnO NPs 对 EBPR 系统 1 个反应周期内  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  变化的影响

### 2.1.2 对 COD 去除性能的影响

不同浓度的 ZnO NPs 对 COD 的影响如图 2 所示。由图 2 可见,0 ~ 15 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup> 的 ZnO NPs 对 EBPR 系统 1 个周期的 COD 的消耗有略微影响。随着 ZnO NPs 浓度的增加,EBPR 系统在厌氧阶段中的 COD 的消耗而不断减少。但是在 75 min 时 5 个试验组和空白组的 COD 浓度都已降为 0。

从上述结果可以得出结论,在试验运行 1 个周期的过程中,厌氧阶段的 COD 消耗速率随着 EBPR 系统中 ZnO NPs 的浓度增加而降低。但在 75 min 时 EBPR 系统内 COD 浓度均为 0,这说明虽然 ZnO NPs 加入对 EBPR 系统中 PAOs 对 COD 的吸收有抑制作用但并没有显著的影响。

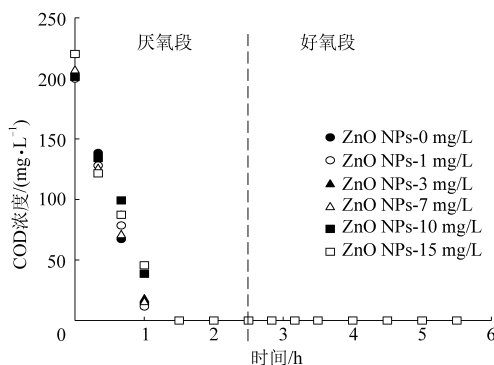


图 2 ZnO NPs 对 EBPR 系统 1 个反应周期内 COD 变化的影响

## 2.2 ZnO NPs 对颗粒化 EBPR 系统动力学参数的影响

ZnO NPs 对 EBPR 系统厌氧释磷速率及好氧吸磷速率的影响如图 3 所示。为了定量化探索 ZnO NPs 对系统  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的吸收和释放速率的影响规律,将图 3 的变化结果通过式(2)进行拟合,分别得到 ZnO NPs 对释磷和吸磷速率的抑制关系。 $K_{1-re}$ 是最大释磷速率通过式(2)拟合后,得到最大释磷速率的抑制系数; $K_{1-ab}$ 是最大吸磷速率通过式(2)拟合后,得到最大吸磷速率的抑制系数。

从图 3 中我们可以看出,随着系统中的 ZnO NPs 浓度不断增加,整个周期的厌氧释磷、好氧吸磷始终存在。当 ZnO NPs 浓度为 1 mg/L 时,厌氧释磷速率和好氧吸磷速率都比空白对照组释、吸磷速率高。但当浓度  $> 1$  mg/L 时,随着 ZnO NPs 浓度的增加厌氧释磷速率和好氧吸磷速率都逐渐减小。当 ZnO NPs 浓度为 15 mg/L 时,厌氧释磷速率降低至 0.53 mg/(gVSS  $\cdot$  min),好氧吸磷速率降低至 0.47 mg/(gVSS  $\cdot$  min),相比于空白对照组分别减少了约 0.1 mg/(gVSS  $\cdot$  min)、0.15 mg/(gVSS  $\cdot$  min)。可以看出在不同浓度的 ZnO NPs 冲击下 EBPR 系统的释磷速率、吸磷速率与 ZnO NPs 浓度呈线性关系,通过对比拟合我们可以得到低浓度 ZnO NPs 对 EBPR 系统的厌氧阶段释磷速率为 0.015 6 L/(gVSS  $\cdot$  min),好氧阶段吸磷速率为 0.024 5 L/(gVSS  $\cdot$  min),用式(2)进行拟合,得到的抑制系数为: $K_{1-re} = 64.10$ 、 $K_{1-ab} = 40.82$ 。

从上述结果可以得出结论,在试验运行 1 个周期的过程中,当 ZnO NPs 浓度  $> 1$  mg/L 时,EBPR 系统的厌氧释磷速率、好氧吸磷速率都 ZnO NPs 的浓度增加而不断降低,这说明加入的 ZnO NPs 对 EBPR 系统中的厌氧释磷及好氧吸磷有抑

制作用,且从抑制系数  $K_{I-re}$  和  $K_{I-ab}$  可知,厌氧释磷过程比好氧吸磷过程对于 ZnO NPs 的毒性更加敏感。但在厌氧/好氧阶段,0 ~ 15 mg/L 的 ZnO NPs 与空白对照组相比,EBPR 系统的厌氧释磷速率/好氧吸磷速率差异并不大,这说明虽然低浓度 ZnO NPs 对 EBPR 系统中厌氧释磷及好氧吸磷有抑制作用但并没有显著的影响。

表 1 ZnO NPs 对颗粒化 EBPR 系统最大释磷速率、最大吸磷速率的抑制系数

抑制系数 $K_I$	ZnO NPs
$K_{I-re}$	64.10
$K_{I-ab}$	40.82

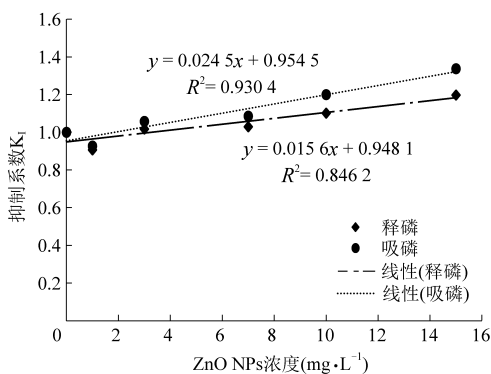


图 3 ZnO NPs 对颗粒化 EBPR 系统最大释磷速率、最大吸磷速率影响

### 3 结论

本试验采用厌氧/好氧交替运行的 SBR 工艺,以成熟的 EBPR 絮状污泥为接种污泥,探讨了不同浓度的 ZnO NPs 对颗粒化 EBPR 系统的系统除磷特性、厌氧释磷及好氧吸磷速率、去除 COD 的能力的影响,得到的主要结论如下:

(1)在颗粒化 EBPR 系统中,低浓度 ZnO NPs 对系统中 PAOs 生长有促进作用。当 ZnO NPs 浓度为 1 mg/L 时,对系统的厌氧释磷和好氧吸磷过程有促进作用。

(2)在颗粒化 EBPR 系统中,高浓度 ZnO NPs 对系统中 PAOs 生长有抑制作用,对系统去除磷酸盐及 COD 的能力有明显抑制,且 PAOs 厌氧释磷过程比好氧吸磷过程对于 ZnO NPs 的毒性更加敏感。随着系统中 ZnO NPs 浓度的增加,系统中 PAOs 生长受到抑制,ZnO NPs 浓度越高,抑制程度越大。

### 参考文献

- [1] 杜勤, 赵保全, 朱家义. 水体富营养化控制手段及防治实例. 工业水处理, 2005, 25 (9): 20-22.
- [2] PORRELLO S., LENZI M., TOMASSETTI P., et al. Reduction of aquaculture wastewater eutrophication by phytotreatment ponds system: II. Nitrogen and phosphorus content in macroalgae and sediment [J]. Aquaculture, 2003, 219 (1/2/3/4): 531-544.
- [3] 张红, 缪恒锋, 阮文权, 等. 铁负载阴离子交换树脂高效除磷研究 [J]. 环境工程学报, 2015, 9 (1): 25-31.
- [4] WANG Haijun, WANG Hongzhu. Mitigation of lake eutrophication: Loosen nitrogen control and focus on phosphorus abatement [J]. Progress in Natural Science, 2009, 19 (10): 1445-1451.
- [5] MEINIKMANN K., HUPFER M., LEWANDOWSKI J. Phosphorus in groundwater discharge—a potential source for lake eutrophication [J]. Journal of Hydrology, 2015, 524: 214-226.
- [6] 王昶, 吕晓翠, 贾青竹, 等. 含磷废水处理技术研究进展 [J]. 水处理技术, 2009, 35 (12): 16-21.
- [7] Pijuan M., Guisasaola A., Baeza J. A., et al. Aerobic phosphorus release linked to acetate uptake: Influence of PAO intracellular storage compounds [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 26 (2-3): 184-190.
- [8] HU Zhetai, SUN Peide, HU Zhirong, et al. Short-term performance of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) system exposed to erythromycin (ERY) and oxytetracycline (OTC) [J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 15-25.
- [9] HU Zhetai, LU Xuanyu, SUN Peide, et al. Understanding the performance of microbial community induced by ZnO nanoparticles in enhanced biological phosphorus removal system and its recoverability [J]. Bioresource Technology, 2017, 225: 279-285.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 211-212, 246-247, 279-281.
- [11] OEHMEN A, KELLER-LEHMANN B, ZENG R J, et al. Optimisation of poly-β-hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1070 (1/2): 131-136.
- [12] Wang D. B., Li X. M., Yang Q., et al. The probable metabolic relation between phosphate uptake and energy storages formations under single stage oxidic condition [J]. Bioresource Technology, 2009, 100 (17): 4005-4011.
- [13] Bruce E, Rittmann Perry L, McCarty. 环境生物技术原理与应用 [M]. 文湘华, 王建龙, 译. 北京: 清华大学出版社, 2012: 258-263.