

盐度对垃圾渗滤液亚硝酸型反硝化动力学特性的影响

彭永臻¹, 刘甜甜^{1,2}, 王淑莹¹, 刘 牡¹

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室 北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心, 北京 100124; 2. 中国建筑科学研究院, 北京 100013)

摘 要: 为了考察在盐度影响下亚硝酸型反硝化动力学特性, 采用长期处理垃圾渗滤液的 SBR 反应器内具有良好短程生物脱氮特性的活性污泥进行亚硝酸型反硝化批次试验, 通过函数拟合确立动力学方程及动力学参数, 研究表明: 盐度的突升或突降都会使比反硝化速率减慢, 并且影响程度随初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的增加而增大, 在盐度为 10 g/L, 初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为 100 mg/L 时, 比反硝化速率(以 N 计)达最大值 16.28 mg/(gVSS·h)。活性污泥系统中微生物的比反硝化特性在各盐度下均符合 Andrews 模型, 且盐度的升高和降低会使系统的最大比反硝化速率 $\mu_{\max}$ 和半饱和常数 K_s 下降, 抑制常数 K_i 上升。在 10 g/L 盐度下 $\mu_{\max}$ (以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 计) = 22.57 mg/(gVSS·h), K_s = 20.71 mg/L, $K_{i,\min}$ = 613.32 mg/L。

关键词: 盐度; 垃圾渗滤液; 反硝化; 动力学

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2014)03-0411-07

Impact of Salinity on Denitrification Kinetics for Landfill Leachate Treatment

PENG Yong-zhen¹, LIU Tian-tian^{1,2}, WANG Shu-ying¹, LIU Mu¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Engineering Research Center of Beijing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. China Academy of Building Research, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to determine the mathematical kinetic parameters and provide theoretical reference for the high ammonia nitrogen wastewater treatment under salt-affected conditions, batch tests were performed by using the activated sludge take from a SBR reactor with good performance of short cut nitrification-denitrification. Results show that the rate of denitrification will be decrease if salt fluctuations beyond the normal circumstance of microbiology growth and the influence will be more obvious as the initial $\text{NO}_2^- - \text{N}$ concentration increasing. The system's maximum denitrifying rate (expressed by N) reached 16.28 mg/(gVSS·h) at 10 g/L salt and initial $\text{NO}_2^- - \text{N}$ concentration for 100 mg/L. The denitrification kinetics characteristics of the activated sludge fit Andrews model at different salt levels. It is suggested that an increase or reduce in salt concentration will make the maximum specific nitrite reduction rate $\mu_{\max}$ and the saturation constant K_s decrease and the inhibition constant K_i increase. When salt concentration is 10 g/L, the maximum specific nitrite reduction rate $\mu_{\max}$ (expressed by $\text{NO}_2^- - \text{N}$), the saturation constant K_s and the inhibition constant K_i are 22.57 mg $\text{NO}_2^- - \text{N}$ /(gVSS·h), 20.71 mg/L and 613.32 mg/L, respectively.

Key words: salinity; landfill leachate; denitrification; kinetics

收稿日期: 2012-11-02

基金项目: 国家 863 计划项目资助(2011AA060903-02); 北京工业大学第 10 届研究生科技基金项目(ykj-2012-6916)

作者简介: 彭永臻(1949—), 男, 教授, 从事污水处理与过程控制、脱氮除磷等方面的研究; E-mail: pyz@bjut.edu.cn

垃圾渗滤液是垃圾填埋场产生的二次污染物,其氨氮和有机物含量高、碳氮比失调、污染物种类繁多,对周围环境产生极大危害.渗滤液复杂的水质情况给处理带来了难题,如何获得稳定、经济、高效的处理效率成为目前该领域的研究重点.填埋场垃圾的长年堆埋,造成了渗滤液中无机盐离子的逐年累积,受到雨量和季节变化的影响,使得渗滤液中的盐度较高,并且波动范围广,高盐度会对微生物造成不同程度的抑制和毒害,使得微生物细胞发生质壁分离,活性出现下降,甚至死亡^[1-2].盐度的波动给生物处理工艺的稳定运行带来了巨大挑战,研究发现盐度的波动会对废水生物处理过程中有机物及氮磷的去除造成负面影响^[3-4].

反硝化过程的微生物动力学已经研究了很多年,很多研究成果已经成功地运用到生物脱氮污水处理厂的实际运行中^[5-7],然而大部分关于反硝化过程的研究都是基于全程硝化反硝化的生物脱氮过程,很难直接用于短程脱氮工艺反硝化过程中亚硝酸盐还原的预测. Gao 等^[8]建立了短程脱氮工艺的数学模型,但是该研究并未考虑到盐度变化对模型的影响,因此很难适用于渗滤液这种特殊水质.

研究表明,渗滤液高氨氮的水质特点,使其易于通过游离氨与游离亚硝酸(FNA)的联合抑制实现短程脱氮工艺^[9].反硝化过程以亚硝酸盐型反硝化为主,考虑到垃圾渗滤液亚硝酸盐型反硝化过程受到盐度波动的影响,本文通过在不同盐度与初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 条件下进行反硝化批次试验,确立不同盐度下反硝化过程的动力学参数,为垃圾渗滤液等含盐工业废水短程生物脱氮工艺的设计奠定基础.

1 材料和方法

1.1 试验装置及方案

采用 SBR 反应器内具有良好短程脱氮活性的活性污泥进行批次试验,确立不同盐度下亚硝酸盐型反硝化动力学模型,分析盐度对模型参数的影响. SBR 反应器的有效容积为 10 L,由有机玻璃制作而成,内径 200 mm,外径 210 mm,高 550 mm.在反应器壁垂直方向上设置一排间距为 100 mm 的取样口,用来取样和排水,底部设有排泥口. SBR 系统按照进水、曝气、缺氧搅拌、沉淀、排水的模式运行,采用 pH 作为实时控制参数控制各阶段反应时间,排水比为 1/5,每天运行 1 个周期,稳定运行 18 个月, SBR 装置与批次试验装置如图 1 所示.

具体方案如下:从 SBR 反应器内取 7 L 污泥,分

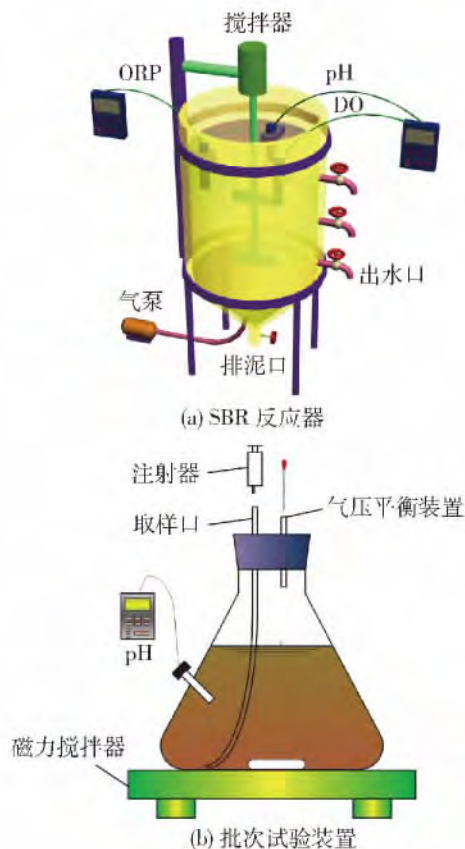


图 1 试验装置图

Fig. 1 Experimental device

装入 7 个 1 L 锥形瓶内.通过在不同盐度下(0、10、20、30 g/L)设定不同的初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ (10、20、50、80、100、200、300 mg/L)进行反硝化批次试验.采用 NaNO_2 配制成 10 mg/L 的溶液调节起始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$,用 NaCl 调节盐度,乙醇作为反硝化碳源,为不使碳源投加量成为反硝化过程限制因素, $\rho(\text{COD})/\rho(\text{TN})$ 控制在 5~6.反应开始采用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 至 8.35 ± 0.02 , ρ_{MLSS} 为 $(5\,300 \pm 200)$ mg/L,温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

1.2 试验用水及检测方法

SBR 进水采用本实验室处理垃圾渗滤液的升流式厌氧污泥床(UASB)出水,渗滤液原液与 UASB 出水水质指标见表 1、2.批次试验时,采用自来水洗泥 2~3 次,使水中盐度为 0 g/L,以便使用 NaCl 调节盐度.

pH 及温度用 WTW Multi340 测定仪(德国)及相应探头在线监测;盐度采用 GMK-510AC 型折光盐度计测定; $\rho(\text{COD})$ 的测定采用快速测定法;氨氮、亚硝态氮、硝态氮以及污泥质量浓度均采用标准方法测定^[10].

表1 六里屯垃圾填埋场垃圾渗滤液水质指标

Table 1 Characteristics of leachate in Liulitun municipal solid waste sanitary landfill

$\rho(\text{COD}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{BOD}_5) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{SS}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TN}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TP}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	盐度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
7.223 ~ 13.212	5.532 ~ 8.923	0.900 ~ 1.212	2.483 ~ 3.292	1.128 ~ 1.432	4.0 ~ 7.0	8.13 ~ 8.41	10 ~ 17

表2 UASB 出水水质指标

Table 2 Characteristics of UASB effluent

$\rho(\text{COD}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{BOD}_5) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TN}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TP}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	盐度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0.850 ~ 1.403	35 ~ 62	0.920 ~ 1.253	1.158 ~ 1.532	4.4 ~ 7.3	8.03 ~ 8.25	10 ~ 17

2 结果与讨论

2.1 SBR 反应器脱氮特性

图2显示了SBR系统在1个典型周期内各污染物的变化规律。由于SBR进水采用实验室UASB反应器的出水,经UASB处理后,渗滤液中COD大部分为难降解、不易被微生物利用的有机物,氨氮质量浓度高。

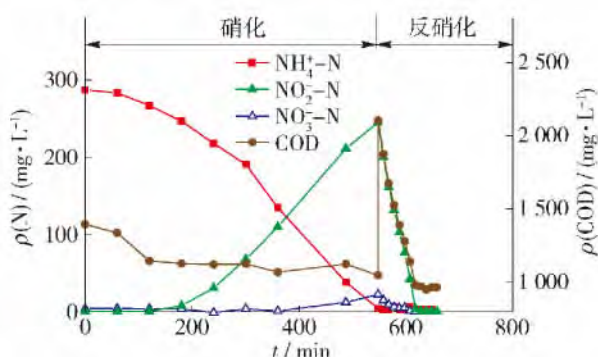


图2 SBR系统典型周期内各污染物的变化

Fig. 2 Conversion of pollutants in SBR in a typical cycle

经进水稀释后,反应器内 $\rho(\text{COD})$ 为 1.3947 g/L , $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为 287.3 mg/L 。曝气初期,首先是COD被降解,1 h后硝化反应开始,前期由于反应器内较高的pH值和 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$,使得系统内游离氨质量浓度过高,抑制了硝化反应速率,随着硝化反应的进行, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 逐渐降低,碱度不断消耗, H^+ 不断产生,溶液pH逐渐下降,系统内的游离氨质量浓度降低,使硝化反应逐渐加快。

硝化反应前4 h内,硝化反应平均速率为 $23.1 \text{ mgN}/(\text{L} \cdot \text{h})$,后4 h内,平均速率为 $45.3 \text{ mgN}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。曝气9 h后,反应器内 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为 4.1 mg/L ,硝化反应基本结束,在平均进水氨氮质量浓度为 1.206 g/L 的条件下,硝化结束后,氨氮去除率达99%,溶液中 $\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ 与 $\rho_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$ 分别为 244.9 mg/L 与

22.3 mg/L ,亚硝态氮积累率达91.7%,反硝化以亚硝酸盐型反硝化为主,反硝化进行80 min后,系统内 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 与 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 均在 1 mg/L 以下,反硝化速率(以N计)高达 $183.1 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,总氮去除率达99%以上,SBR内活性污泥具有良好的短程脱氮活性。

2.2 求解各盐度下不同初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的比反硝化速率

本阶段试验的目的在于确定不同盐度下,不同初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 条件下的比反硝化速率(r_{DN}),并在此基础上,考察盐度对反硝化菌亚硝酸盐还原活性的影响。在反应过程中的不同时刻取样分析,图3表示了各盐度(0、10、20、30 g/L)下,初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 分别为10、20、100、300 mg/L时, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 随时间的变化规律,取最初线性相关度高的几个点进行线性拟合,拟合方程如表3所示。

从图3中可以看出,各盐度下 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 随时间逐渐降低。初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为 300 mg/L 时,在2 h内,混合液中的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 始终维持在较高的水平,反硝化的底物充足,使得反硝化始终快速进行,各点的线性相关度高;初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为10、20、100 mg/L时, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 降解的过程中,全程降解的速率不一致,反应开始时 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 下降快,而随后逐渐减慢,这是因为随着反应的进行,底物质量浓度逐渐降低,使得反硝化速率由于底物的缺乏而减慢,特别是在30 g/L盐度下,这种情况更加明显。

盐度对反硝化速率影响较大,当环境中的盐度超出微生物正常生长时的盐度时,盐度的突升或突降都会使得反硝化菌活性降低,反硝化速率减慢,影响随着初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的增加而增大。在图3中表现为,各盐度下亚硝态氮降解曲线的斜率,随着初始亚硝态氮质量浓度的增加,差异逐渐增大。初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为 10 mg/L 时,各盐度下反硝化速率差

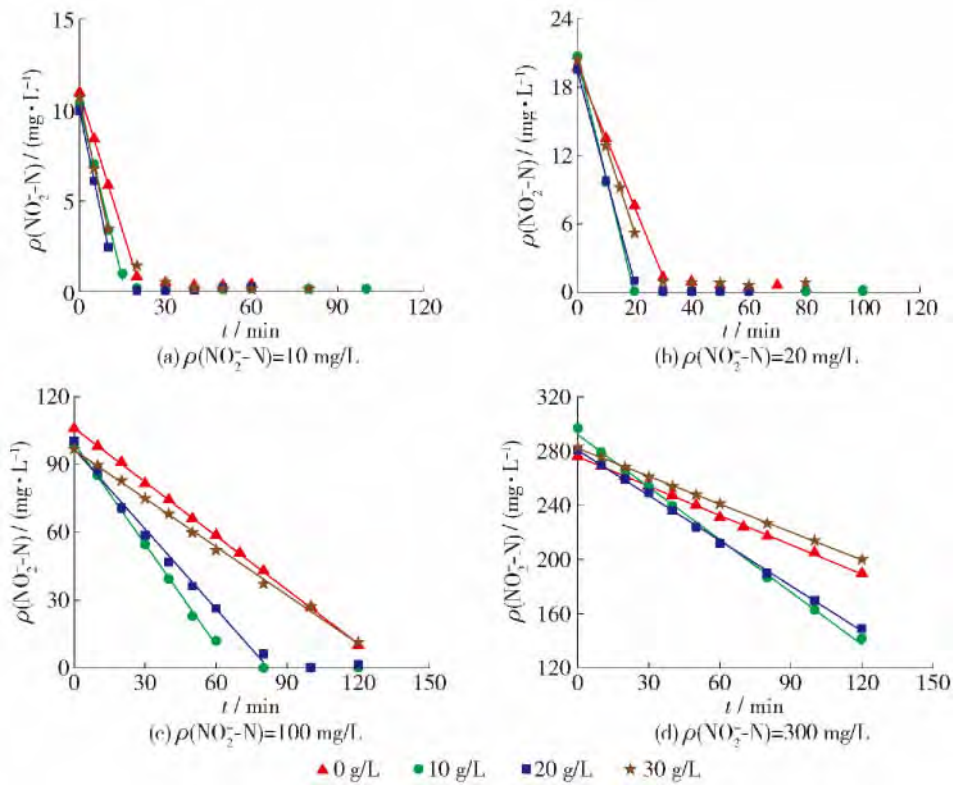


图 3 不同盐度下 $\rho_{\text{NO}_2-\text{N}}$ 随时间的变化规律

Fig. 3 Variety of $\rho_{\text{NO}_2-\text{N}}$ concentration with time at different salinity

表 3 不同盐度下 $\rho_{\text{NO}_2-\text{N}}$ 随时间变化的线性拟合方程

Table 3 Liner fit equation of variety of $\rho_{\text{NO}_2-\text{N}}$ concentration with time at different salinity

初始 $\rho(\text{NO}_2-\text{N}) /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	盐度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	0	10	20	30
10	$y = -0.51x + 10.94$	$y = -0.63x + 10.18$	$y = -0.75x + 9.92$	$y = -0.72x + 10.58$
	$r^2 = 0.9999$	$r^2 = 0.9895$	$r^2 = 0.9995$	$r^2 = 0.9958$
20	$y = -0.62x + 19.71$	$y = -1.03x + 20.49$	$y = -0.93x + 19.42$	$y = -0.76x + 20.44$
	$r^2 = 0.9997$	$r^2 = 0.9967$	$r^2 = 0.9982$	$r^2 = 0.9997$
100	$y = -0.79x + 106.12$	$y = -1.49x + 99.44$	$y = -1.18x + 96.84$	$y = -0.75x + 97.30$
	$r^2 = 0.9996$	$r^2 = 0.9981$	$r^2 = 0.9904$	$r^2 = 0.9992$
300	$y = -0.72x + 275.75$	$y = -1.29x + 292.09$	$y = -1.11x + 280.57$	$y = -0.69x + 281.96$
	$r^2 = 0.9989$	$r^2 = 0.9967$	$r^2 = 0.9988$	$r^2 = 0.9995$

注: y 表示 $\rho(\text{NO}_2-\text{N})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); x 表示时间(min).

别不大,当初始 $\rho(\text{NO}_2-\text{N})$ 增加至 20 mg/L 时,图 4 中各盐度下亚硝态氮降解曲线的斜率开始出现明显差异. 在本试验中,初始 $\rho(\text{NO}_2-\text{N})$ 为 20 mg/L 时,在 10 g/L 盐度下,亚硝态氮降解速率(以 N 计)最大,为 62.06 mg/(L·h). 盐度为 20 g/L 时,反硝化速率与 10 g/L 时相比,稍有下降,为 55.78 mg/(L·h),盐度为 0、30 g/L 时,反硝化速率分别为 36.71、45.49 mg/(L·h),比 10 g/L 盐度时分别下降了

40.8% 和 26.7%. 初始 $\rho(\text{NO}_2-\text{N})$ 为 300 mg/L 时,10 g/L 盐度下的亚硝态氮降解速率为 77.41 mg/(L·h). 0 和 30 g/L 盐度下的反硝化速率比 10 g/L 盐度下的反硝化速率分别下降 44.1% 和 46.9%. 分析原因,试验所用污泥,长期处于盐度为 10~17 g/L 的垃圾渗滤液,微生物长期处于 10~17 g/L 盐度的生长环境中,在该盐度范围内能正常生长代谢,当微生物周围环境的盐度发生变化时,微生物对盐度的

适应能力取决于对机体渗透压的调节、代谢的重新调整以及渗透压的重新分配等^[11-13]。本试验中,10、20 g/L 的盐度与微生物原有的生长环境最相近,因此,在该盐度下,微生物代谢速率较快,有较高的反硝化速率,而盐度增加至 30 g/L 和降低至 0 g/L 时,盐度的波动范围远远超出了微生物正常生长时环境中的盐度,在新的渗透压环境中,微生物需要重新调整适应,不同菌种对环境的适应能力不同,有些菌种不能适应渗透压的变化,酶的活性受到抑制,因此,使得活性污泥系统的反硝化速率下降。

$\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 会影响混合液中 $\rho(\text{FNA})$, 而游离亚硝酸(FNA)既是反硝化过程的基质底物,同时又是抑制剂,当溶液中 $\rho(\text{FNA})$ 过高时,会抑制反硝化菌的活性。因此,随着初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 逐渐增加,在 FNA 与盐度的双重抑制下,使得各盐度下活性污泥系统的反硝化速率差异更加明显。

当盐度超出微生物正常生长环境中的盐度时,随着盐度的增加,对微生物活动的抑制增强。从图 3 和表 3 中可看出,当盐度增加至 20 g/L 和 30 g/L 时,反硝化速率均比 10 g/L 有所下降,并且盐度为 30 g/L 时降幅更大。有研究报道,盐度对活性污泥系统的影响随着盐度的增加而加剧,盐度的抑制会使活性污泥系统中微生物的个体生长明显减缓,细胞出现破损,生物量下降,最终使种群结构发生变化^[13]。

表 3 中,各曲线斜率表示不同盐度、不同初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 条件下的反硝化速率,通过污泥质量浓度可计算求得不同盐度、不同初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 条件下的 r_{DN} 见图 4。

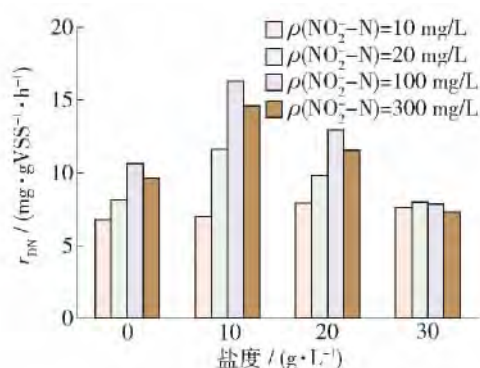


图 4 不同盐度和初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 下的比反硝化速率

Fig. 4 Specific nitrite reduction rate at different initial $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ concentration and salinity

由图 4 可知,在各盐度下 r_{DN} 随着初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的增加,都经历了先增后减的变化。随着 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 增加, r_{DN} 加快,这是因为低 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$

下,反应底物缺乏,限制了反应速率,随着底物质量浓度逐渐增加,反应速率逐渐加快;继续增加 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$, r_{DN} 出现下降的趋势,这是因为 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 过高,使得溶液中 $\rho(\text{FNA})$ 过高,抑制了反硝化菌的活性,使得反应速率下降。

各组试验中,当盐度为 10 g/L、初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 100 mg/L 时系统具有最大 r_{DN} (以 N 计),达到 16.28 mg/(gVSS·h),这是因为本试验所用 SBR 污泥,长期处理经 UASB 处理后的垃圾渗滤液,盐度为 10 ~ 17 g/L,硝化结束时 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 100 ~ 238 mg/L,该条件与试验污泥长期以来的生存环境最为相似,微生物代谢活性最高,有最大 r_{DN} 。

当初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 20、100 和 300 mg/L 时,系统在 10 g/L 盐度下的 r_{DN} 均高于其他各盐度,而当初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 10 mg/L 时,系统在 10 g/L 盐度下的 r_{DN} 反而低于 20 g/L 和 30 g/L 盐度下的 r_{DN} ,这将在 2.3 节中从动力学的角度进行分析。

2.3 盐度影响下亚硝酸盐型反硝化动力学模型

Monod 方程可以将微生物的比增长速率与环境中的基质浓度联系起来^[14],因此,在污水生物处理系统的模拟中,广泛采用 Monod 方程来模拟微生物对底物的降解情况。Hou 等^[15]研究表明,当 $\text{pH} < 8$ 时 r_{DN} 在 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 较低时符合 Monod 方程,而当 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 较高时 r_{DN} 随着 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的增高而下降,这是由于 Monod 模型在模拟的过程中,没有考虑到毒性物质的影响,在 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 较高时, FNA 会对反硝化菌产生抑制,有些酶催化反应,在底物质量浓度增加时,反应速率反而会下降,这种由底物质量浓度增大而引起反应速率下降的作用称为底物抑制作用。Andrews 根据底物抑制的特征,建立了存在底物抑制作用时的动力学模型,被称为 Andrews 等式^[16]

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (1)$$

式中: μ 为微生物比增长速率 (h^{-1}); $\mu_{\max}$ 为微生物最大比增长速率 (h^{-1}); K_s 为半饱和常数 (g/L); K_i 为抑制常数 (g/L)。采用 Andrews 等式模拟反硝化过程,式(1)中各个参数含义如下: μ (以 NO_2^--N 计) 为 NO_2^--N 比反硝化速率 (mg/(gVSS·h)); $\mu_{\max}$ (以 NO_2^--N 计) 为 NO_2^--N 最大比反硝化速率 (mg/(gVSS·h)); K_s 为半饱和常数 (mg/L); K_i 为抑制常数 (mg/L); S 为 NO_2^--N 基质的质量浓度 (mg/L)。

以初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为横坐标,不同初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$

N) 下的 r_{DN} 为纵坐标做图, 在 Origin 软件中, 采用 Andrews 等式, 对试验数据进行非线性拟合, 根据拟合方程确定 Andrews 等式中的各个参数值. 试验结果如图 5 所示, 拟合方程及 Andrews 等式中的各个参数见表 4 所示.

采用 Andrews 等式对试验数据进行拟合(图 5 中的各点均为试验数据, 各曲线为 Andrews 等式拟合所得的曲线)发现, 在各盐度下, 试验数据与拟合方程的相关系数 r^2 均在 99% 以上(见表 4), 表明各盐度下初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 与 r_{DN} 的变化规律符合 Andrews 等式. 因此, Andrews 等式提供了一个简单的方法来模拟亚硝态氮的降解. 当已知初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 时, 可以通过 Andrews 等式来预测 r_{DN} .

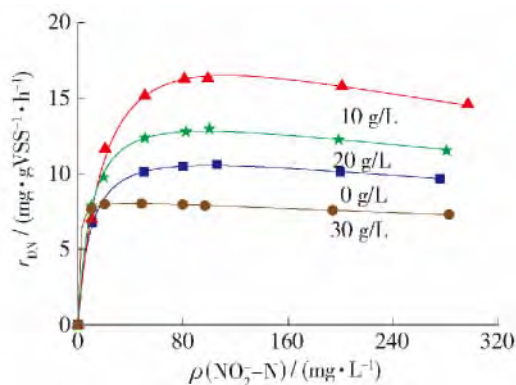


图 5 不同盐度下比反硝化速率与初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的关系

Fig. 5 Relation of the specific nitrite reduction rate and initial $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ concentration at different salinity

表 4 不同盐度下亚硝酸盐反硝化动力学方程

Table 4 Kenetic equations of denitrification at different salinity

盐度/ (g·L ⁻¹)	拟合方程	r^2	$\mu_{\max}/$ (mg·gVSS ⁻¹ ·h ⁻¹)	$K_s/$ (mg·L ⁻¹)	$K_i/$ (mg·L ⁻¹)
0	$y = 12.57x / (9.68 + x + x^2 / 1036.87)$	0.996 7	12.57	9.68	1036.9
10	$y = 22.57x / (20.71 + x + x^2 / 613.32)$	0.993 7	22.57	20.7	613.32
20	$y = 15.44x / (9.96 + x + x^2 / 950.74)$	0.996 6	15.44	9.96	950.74
30	$y = 8.36x / (0.91 + x + x^2 / 1911.82)$	0.999 8	8.36	0.91	1911.8

从表 4 中可以看到, 不同盐度下, Andrews 等式中的各个参数值不同. $\mu_{\max}$ (以 NO_2^--N 计) 在盐度为 10 g/L 时具有最大值, 为 22.57 mg/(gVSS·h), 盐度升高或下降 $\mu_{\max}$ 均出现下降, 且随着盐度的逐渐升高 $\mu_{\max}$ 降幅增大. 由于系统在 10 g/L 盐度下 $\mu_{\max}$ 最大, 因此, 当底物充足时, 10 g/L 盐度下反硝化速率最快, 这也是当初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 20、100、300 mg/L 时, 系统均在 10 g/L 盐度下取得最大比反硝化速率的原因. 盐度为 0、20、30 g/L 时 $\mu_{\max}$ 分别比 10 g/L 时下降 44.3%、31.6% 和 62.9%.

当盐度为 10 g/L 时, 半饱和常数 K_s 具有最大值, 为 20.71 mg/L; 盐度升高或下降, K_s 均出现下降. K_s 表示达到最大反应速率一半时对应的底物质量浓度, K_s 越小, 表明污泥与底物的亲和能力越强, 这是当初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 10 mg/L 时, 系统在 10 g/L 盐度下的 r_{DN} 低于 20 g/L 盐度和 30 g/L 盐度的原因. 虽然系统在 10 g/L 盐度下 $\mu_{\max}$ 最大, 但当初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为 10 mg/L 时, 由于底物质量浓度不足, 使得 r_{DN} 比 20 g/L 和 30 g/L 盐度下略低. 当盐度为 0 g/L 时 K_s 比 10 g/L 盐度下的 K_s 有所降低.

可见, 当盐度的波动超出微生物之前适应的范围时, 无论盐度增加或是降低, 从动力学的角度来

看, 会使系统的 $\mu_{\max}$ 和 K_s 降低, K_i 升高. Anthonisen 等^[17] 研究指出, 存在于淡水或淡水生物处理系统中的微生物在进入含盐环境时, 会通过自身渗透压调节机制来平衡细胞内的渗透压, 产生相容性物质保护细胞内的原生质, 不同微生物对渗透压的调节能力以及微生物体内酶对渗透压变化的适应能力的不同, 而导致微生物对水中盐度的适应能力也不同. Anthonisen 等^[17] 研究认为 FNA 是一种解偶联剂, 能提高质子通过穿梭机制透过细胞膜的性能, 破坏跨膜的质子梯度, 进而影响 ATP 的合成, 因此, 高 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 导致微生物活性抑制. 在耐盐植物的研究中, 研究者们发现盐胁迫下能使质膜和液泡膜微囊 H^+-ATPase 活性增加, 质子泵活性的增强, 有利于跨膜质子梯度的建立, 使细胞质中溶质和离子的转运能力增加^[18-20]. 本研究所用污泥长期处理含盐垃圾渗滤液, 长期在 10~17 g/L 的盐度下处理含盐垃圾渗滤液, 推测污泥中微生物有着相似的耐盐机理. 因此, 在盐胁迫下, 质子泵活性增强, 有利于 FNA 与微生物的酶活性中心结合, 微生物与底物的亲和力增强, K_s 降低. 同时, 盐胁迫下, 质子泵活性的增强, 可以减弱 FNA 对跨膜质子梯度的破坏, 使得微生物抵抗 FNA 抑制的能力增加, 所以 K_i 增加.

3 结论

1) 当环境中的盐度与微生物之前适应的盐度不同时,盐度的突升或突降都会使得反硝化菌活性降低,反硝化速率减慢,并且其影响随着初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的增加而增大. 初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为300 mg/L时,10 g/L盐度下的反硝化速率(以N计)为77.41 mg/(L·h),盐度在0、30 g/L时的反硝化速率比10 g/L盐度下分别下降44.1%和46.9%. 当盐度为10 g/L(与微生物之前适应的盐度接近),初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 为100 mg/L时,污泥具有最大比反硝化速率(以N计),达到16.28 mg/(gVSS·h). 各盐度下 r_{DN} 随着初始 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的增加,都经历了先增后减的变化.

2) 活性污泥系统中微生物的比反硝化特性在各盐度下符合Andrews模型. 在10 g/L盐度下 μ_{max} (以 NO_2^--N 计)为22.57 mg/(gVSS·h), K_s 最大为20.71 mg/L, K_i 最小为613.32 mg/L. 当盐度高于或低于微生物之前适应的盐度时, μ_{max} 和 K_s 下降, K_i 上升,表明盐度的波动会使活性污泥的活性降低,与底物亲和力和增强抵抗FNA抑制的能力增加. 盐度在0、20、30 g/L情况下 μ_{max} 分别比10 g/L时下降44.3%、31.6%和62.9%.

参考文献:

- [1] KARGI F, UYGUR A. Biological treatment of saline wastewater in an aerated percolator unit utilizing halophilic bacteria[J]. Environmental Technology, 1996, 17(3): 325-330.
- [2] REID E, LIU X Y, JUDD S J. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 283(1/2): 164-171.
- [3] TOKUZ R Y, ECKENFELDER W W. The effect of inorganic salts on the activated sludge process performance[J]. Water Research, 1979, 13(1): 99-104.
- [4] KARGI F, DINCER A R. Salt inhibition of nitrification and denitrification in saline wastewater[J]. Environmental Technology, 1999, 20(11): 1147-1153.
- [5] BATCHELOR B. Simulation of single-sludge nitrogen removal[J]. Journal of Environmental Engineering-Asce, 1983, 109: 1-16.
- [6] HENZE M, GRADY C P L, GUJER W, et al. A general-model for single-sludge waste-water treatment systems[J]. Water Research, 1987, 21(5): 505-515.
- [7] GUJER W, HENZE M, MINO T, et al. The activated-sludge model No-2- biological phosphorous removal[J]. Water Science and Technology, 1995, 31(2): 1-11.
- [8] GAO D W, PENG Y Z, WU W M. Kinetic model for biological nitrogen removal using shortcut nitrification-denitrification process in sequencing batch reactor[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(13): 5015-5021.
- [9] GANIGUE R, VOLCKE E I P, PUIG S, et al. Systematic model development for partial nitrification of landfill leachate in a SBR[J]. Water Science and Technology, 2010, 61(9): 2199-2210.
- [10] APHA. Standard method for the examination of water and wastewater[M]. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association, 2005: 1101-1105.
- [11] MOUSSA M S, SUMANASEKERA D U, IBRAHIM S H, et al. Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers[J]. Water Research, 2006, 40(7): 1377-1388.
- [12] UYGUR A. Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(1): 61-66.
- [13] GAUTHIER M J, FLATAU G N, BREITMAYER U A. Protective effect of glycine betaine on survival of Escherichia Coli cells in marine environment[J]. Water Science & Technology, 1991, 24(2): 129-132.
- [14] MONOD J. The growth of Bacteria Cultures[J]. Annu Rev Microbio, 1949, 3(2): 371-394.
- [15] HOU H X, PENG Y Z, YIN F F, et al. Inhibitory effect kinetics of nitrite acting as electron acceptor on anoxic phosphorus uptake and denitrification[J]. Environmental Science, 2008, 29(7): 1874-1879.
- [16] ANDREWS J F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates[J]. Biotechnol Bioeng, 1968, 10: 707.
- [17] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid[J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835-852.
- [18] REUVENI M, BENNETT A B, BRESSAN R A, et al. Enhanced H^+ -transport capacity and ATP hydrolysis activity of the tonoplast H^+ -ATPase after NaCl adaption[J]. Plant Physiol, 1990, 94(2): 524-530.
- [19] BALLESTEROS E, BLUMWALD E, DONAIRE J P, et al. Na⁺/H⁺ antiport activity in tonoplast vesicles isolated from sunflower roots by NaCl stress[J]. Physiol Plant, 1997, 99(2): 328-334.
- [20] ZHOU Y, OEHMEN A, LIM M, et al. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2011, 45(15): 4672-4682.

(责任编辑 郑筱梅)