

污泥发酵液为碳源的反硝化过程亚硝酸盐积累

王淑莹, 操沈彬, 杜睿, 吴程程, 彭永臻

(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)

摘要: 以污泥发酵液为碳源, 通过批次试验研究了不同溶解性有机物的质量浓度与硝酸盐氮质量浓度之比 ($\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$) 和分次投加碳源时反硝化过程亚硝酸盐的积累特性. 试验结果表明: 不同 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 条件下 NO_2^--N 都得到积累; $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) < 4$ 时, NO_2^--N 的最大积累质量浓度和积累速率随着 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的增加而增大, 分别达 12.83 mg/L 和 0.107 mg/(L·min). 分次投加发酵液与 1 次投加发酵液相比, NO_2^--N 的最大积累质量浓度相差很小, 但分次投加能保持稳定的 NO_2^--N 积累. 另外, 以污泥发酵液为碳源的反硝化过程, 反硝化过程 NO_2^--N 的积累和发酵液的低 pH 导致 N_2O 的释放与 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 成正相关. 因此, 在构建反硝化耦合厌氧氨氧化系统时, 分次投加发酵液具有很大优势, 不仅可产生稳定的 NO_2^--N 积累, 弱化有机物对厌氧氨氧化菌的抑制作用, 还可减少 N_2O 的释放.

关键词: 污泥发酵液; 亚硝酸盐积累; 碳氮比; 分次投加; 厌氧氨氧化

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2014)05-0743-08

Nitrite Accumulation During the Denitrification Process With Sludge Fermentation Liquid as Carbon Source

WANG Shu-ying, CAO Shen-bin, DU Rui, WU Cheng-cheng, PENG Yong-zhen

(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)

Abstract: Accumulating nitrite during denitrification could afford electron for anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX), using sludge fermentation liquid as carbon source to enhance nitrogen removal draw much attention in recent years. Batch experiments were conducted to investigate the effect of the ratio of soluble chemical oxygen demand and nitrate ($\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$) and step-feeding carbon on nitrite accumulation by using the sludge fermentation liquid as carbon source. Results show that nitrite accumulation was observed at all the $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$, and under the $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ below 4.0, the maximum nitrite accumulation amount and nitrite accumulation rate increases with the $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$, which reached 12.83 mg/L and 0.107 mg/(L·min) respectively. There was slight difference of the maximum nitrite accumulation by step-feeding carbon compared with once feeding. However, stable NAR was achieved with step-feeding. Furthermore, a positive relationship was observed between the N_2O production and $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ during denitrification. This is mainly caused by the nitrite accumulation in denitrification process and the low pH of sludge fermentation liquid. Therefore, significant advantage would be obtained by step-feeding sludge fermentation liquid in establishing the denitrifying ammonium oxidation (DEAMOX) system for its stable nitrite accumulation,

收稿日期: 2013-07-15

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2011AA060903-02); 北京市教育委员会科技创新平台项目

作者简介: 王淑莹(1953—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事水污染生物处理工艺技术方面的研究, E-mail: wsy@bjut.edu.cn

less inhibition on ANAMMOX of organic matter and low N_2O production.

Key words: sludge fermentation liquid; nitrite accumulation; $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$; step-feeding; anaerobic ammonium oxidation

生物反硝化过程中出现中间产物 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的现象见诸报道^[1-6]. 由于 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 会对水生生物和人体健康产生严重的危害, 因此, 城市污水处理过程应尽量减少或避免这种现象的发生. 而自从 20 世纪 90 年代厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, anammox) 技术被发现, 反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累有了应用的可能^[7-10].

S. Kalyuzhnyi 等^[8]根据厌氧氨氧化和异氧反硝化提出一种新的脱氮工艺——反硝化氨氧化 (denitrifying ammonium oxidation, DEAMOX), 即在单一反应器内, 同时进行着厌氧氨氧化反应和反硝化反应, 并且厌氧氨氧化反应的电子供体来自于反硝化过程产生的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 如图 1 所示. 为减小有机物对厌氧氨氧化的抑制作用, 最初采用硫酸盐作为该工艺的电子供体, 而近来用挥发性脂肪酸作为电子供体来代替硫酸盐也能很好脱氮^[10]. 从图 1 可看出, 在这个工艺中, 反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累质量浓度越高, 厌氧氨氧化反应对总氮去除的贡献越大, 因此, 越能体现该反应的优势.

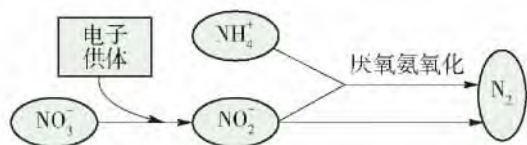


图 1 DEAMOX 工艺示意

Fig. 1 Diagram of DEAMOX

影响反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的因素有微生物的种群结构^[11-12]、碳氮比^[5-6]、pH^[13]等. 其中碳源类型是一个重要的因素. S. J. Ge 等^[5]在研究不同外碳源对反硝化过程 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累影响时指出, 在初始 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ 相同条件下, 葡萄糖碳源系统的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 最大积累质量浓度为 14.51 mg/L, 明显大于甲醇碳源系统 (10.82 mg/L) 和乙酸碳源系统 (8.44 mg/L); J. J. Her 等^[14]试验结果指出葡萄糖、乙酸和甲醇为碳源的反硝化过程, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 明显积累, 积累的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度分别占反应初始时总氮质量浓度的 23%、21% 和 17%, 而以苯甲酸为碳源时小于 6%.

污泥发酵液中含有大量的有机物, 包括易被反硝化菌利用的乙酸和丙酸等挥发性脂肪酸和不易被

利用的多糖蛋白质等复杂有机物. Zheng 等^[15]将污泥发酵液作为外碳源强化反硝化脱氮时发现其比乙酸等单一碳源具有更高的脱氮效率. 另外, 由于污泥可通过污水厂原位产生, 因此节省污水厂投加外碳源的费用, 同时利于污泥的初步稳定和减量, 是一种比较理想的反硝化碳源, 其研究日益得到重视.

因此, 本研究以污泥发酵液为碳源, 考察了不同溶解性有机物质量浓度与硝酸盐氮质量浓度之比 ($\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$) 和分次投加发酵液对反硝化过程 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的影响, 为后期以污泥发酵液为碳源, 采用反硝化耦合厌氧氨氧化一体化工艺对废水进行生物脱氮提供一定的理论基础. 另外, 由于反硝化过程是温室气体 N_2O 释放的一个重要途径, 试验过程同时研究了污泥发酵液为碳源的 N_2O 释放情况.

1 材料与方法

1.1 试验装置

批次试验所用装置是有效容积为 1.4 L 的锥形瓶, 如图 2 所示. 瓶口橡胶塞上开有 3 个小孔, 分别用于取样、固定 pH 或氧化还原电位 (oxidation reduction potential, ORP) 探头和集气. 为保证系统的密闭性, 取样采用注射器进行抽取. 反应器底部配有磁力搅拌装置, 转速为 300 r/min, 整个装置放

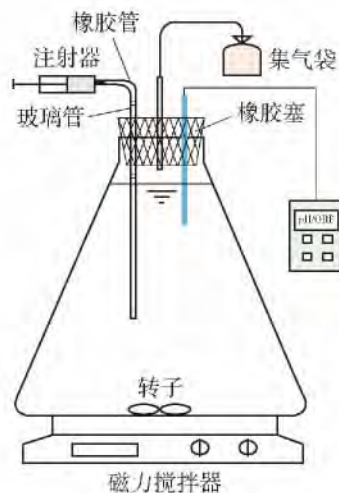


图 2 反硝化批次试验装置

Fig. 2 Schematic diagram of batch experiments for denitrification

在恒温培养箱中,温度设置为 25 ℃. 试验前,每个瓶子用 N₂ 曝气 10 min 以消除溶解氧的影响.

1.2 试验接种污泥与用水

试验接种污泥为稳定运行的缺氧/好氧(A/O)反应器缺氧区的反硝化污泥^[16]. 试验用水采用人工配水,通过配置硝酸钠溶液,使批次试验各锥形瓶内 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 在 30 mg/L 左右,同时添加适量磷酸二氢钾、硫酸镁和氯化钙,并补充适量的微量元素,再根据设定的 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 添加适宜的污

泥发酵液. 反应过程中污泥质量浓度保持在 1 700 mg/L.

1.3 污泥发酵液

发酵污泥取自有效容积为 8 m³ 的中试(sequencing batch reactor, SBR)排放的新鲜剩余污泥,浓缩后在 30 ℃ 的培养箱中厌氧发酵 6 d,经 4 000 r/min 离心,其上清液即为本试验中所用碳源,污泥发酵上清液相关参数如表 1 所示.

表 1 剩余污泥发酵液性质

Table 1 Properties of waste activated sludge fermentation liquid

项目	范围	项目	范围
pH	6.22 ± 0.21	$\rho(\text{正丁酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	401.4 ± 31.8
$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	479.9 ± 45.3	$\rho(\text{戊酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	370.8 ± 27.2
$\rho(\text{PO}_4^{3-} - \text{P})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	251.0 ± 13.7	$\rho(\text{多糖})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	202.3 ± 5.6
$\rho(\text{乙酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	903.6 ± 48.2	$\rho(\text{蛋白质})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	763.7 ± 8.7
$\rho(\text{丙酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	377.7 ± 35.9	$\rho(\text{SCOD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3 021 ± 203.5
$\rho(\text{异丁酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	116.4 ± 14.2	$\rho(\text{TCOD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5 821 ± 325.2

注:表中溶解性有机物质量浓度以 COD 计.

1.4 试验方法

批次试验分为 3 个部分. 1) $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累影响. 设置 4 个反应器 A、B、C、D,在试验初始投加不同体积污泥发酵液,使得对应 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 分别为 1、2、3、4,试验过程每 40 min 用注射器取出 20 mL 混合液,用于分析各项指标;2) $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 4$ 时,分次投加发酵液对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累的影响. D(1 次投加)、D1(4 次投加,即每 80 min 投加 1/4 的发酵液)和 D2(8 次投加,每 40 min 投加 1/8 的发酵液),每 40 min 取 1 次样,单次投加发酵液时间为上一取样点取样完毕;3) $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 对反硝化过程中 N₂O 释放的影响. 设置 4 个 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$,其与 1) 相同,试验过程每 20 min 用 N₂O 电极测出混合液中 N₂O 的质量浓度.

1.5 亚硝酸盐积累率

亚硝酸盐积累率(nitrite accumulation ratio, NAR)为

$$\text{NAR} = \frac{(\rho(\text{NO}_2^-) - \rho(\text{NO}_{2\text{initial}}^-))}{(\rho(\text{NO}_{3\text{initial}}^-) - \rho(\text{NO}_{3t}^-))} \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{NO}_{2\text{initial}}^-)$ 为反应开始($t = 0$)时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量浓度($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$); $\rho(\text{NO}_{3t}^-)$ 为 t 时刻 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质

量浓度($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$); $\rho(\text{NO}_{3\text{initial}}^-)$ 为反应开始($t = 0$)时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$); $\rho(\text{NO}_{3t}^-)$ 为 t 时刻 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.6 测定项目与方法

试验过程中所有样品经过 0.45 μm 滤膜抽滤处理. 氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐采用美国 LACHAT 公司 QuikChem8500 Series2 流动注射全自动分析仪测定;SCOD 采用连华科技 5B-1 型 COD 快速测定仪测定;污泥质量浓度采用滤纸重量法测定;挥发性污泥质量浓度采用马弗炉灼烧重量法测定;pH 和 ORP 采用德国 WTW pH/oxi340i 仪在线监测;N₂O 利用 UNISENSE (Picoammeter PA2000) 在线测定仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的影响

2.1.1 反硝化过程中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 SCOD 的变化规律

图 3 分别给出了 4 种 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 下反硝化过程 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 和 $\rho(\text{SCOD})$ 的变化曲线,从中可知各系统中 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 随着反应进行不断下降,并且出现不同程度的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累.

$\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) = 1$ 和 2 的反应系统中, 反应初期由于存在较多易被利用的有机物, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 呈直线下降, NO_2^--N 不断积累; 后期由于有机物质量浓度的限制, NO_3^--N 的还原速率迅速降低, 积累的 NO_2^--N 在有限的碳源下也慢慢被还原. 到反应结束 360 min 时, 系统中仍有部分 NO_3^--N 未被还原, 反应过程中 NO_2^--N 最大积累质量浓度分别为 4.10、7.57 mg/L. $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) = 3$ 和 4 时, 充足的碳源使得 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 快速下降, 并且 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 迅速增加. $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) = 3$ 的系统中, 在 160 min 时 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 达最高为 12.14 mg/L, NO_3^--N 在 240 min 时全部被还原; 而 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) = 4$ 的反硝化系统中, 在 120

min 时 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 达最高, 为 12.83 mg/L, 并且充足的电子供体使得在 240 min 时系统内 NO_3^--N 和 NO_2^--N 全部被还原.

另外可看出: 在反应初始阶段, SCOD 随着反硝化的进行下降很快, 这是由于发酵液中溶解性易降解有机物首先被反硝化菌消耗; 随后 SCOD 下降速率减慢, 是因为反硝化菌在利用发酵液中难降解有机物的效率低下. 在反应过程中, 甚至出现 COD 浓度升高的现象, 这可能是因为反应末期反硝化菌自身细胞的分解, 或是污泥发酵液中某些大分子有机物如蛋白质、长链脂肪酸等水解后进行生物降解而引起的有机物浓度波动. 谢丽等^[17] 用垃圾渗滤液作为反硝化碳源时, 在反应后期也出现 COD 的波动现象.

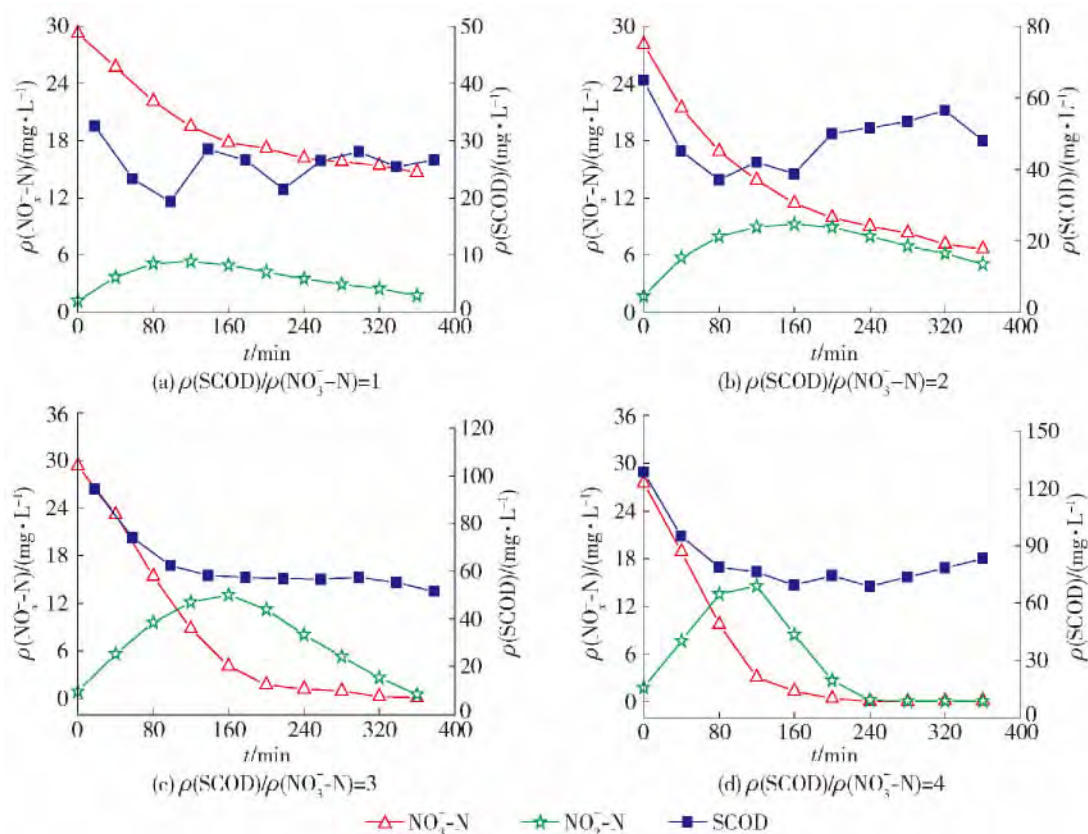


图3 不同 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 条件下 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{SCOD})$ 随时间的变化曲线

Fig. 3 Variations of $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ and $\rho(\text{SCOD})$ during denitrification under different initial $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$

2.1.2 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 对 NO_3^--N 的还原速率、 NO_2^--N 的积累速率和 NO_2^--N 的还原速率的影响

表2列出了不同 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 反硝化过程 NO_3^--N 的还原速率、 NO_2^--N 的积累速率和 NO_2^--N 的还原速率. 可看出, 在反硝化过程 NO_2^--N

的积累阶段, NO_3^--N 的还原速率、 NO_2^--N 的积累速率和 NO_2^--N 的还原速率都随 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的增加而增大. 初始 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 为 2、3 和 4 时的 NO_2^--N 的积累速率分别是 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N}) = 1$ 时的 1.38、2.24 和 3.15 倍. 另外, 不同 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 条件下 NO_2^--N 的还原速率

都要小于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原速率,在 $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 1$ 的系统中, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原速率是 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原速率的 1.71 倍 $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 2, 3$ 和 4 时分别为 1.82、1.94 和 2.1 倍。因此,可认为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的直接原因是 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的还原速率小于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原速率,这与 H. W. Sun 等^[3] 的研究

结果一致,并且两者速率的比值越大,表现为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累量越多。由此可知,污泥发酵液为碳源的反硝化过程中, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累量随 $\rho(\text{C}) / \rho(\text{N})$ 的增加而增加,主要原因是硝酸盐还原速率与亚硝酸盐还原速率的比值随 $\rho(\text{C}) / \rho(\text{N})$ 比的增加而增加。

表2 不同 $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 条件下的反硝化特性参数

Table 2 Characteristic parameters of different initial $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ during denitrification process

$\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$	亚硝积累 时间段/min	亚硝积累量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应速率/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)		
			$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原
1:1	0 ~ 120	4.10	0.082	0.034	0.048
2:1	0 ~ 160	7.57	0.104	0.047	0.057
3:1	0 ~ 160	12.14	0.157	0.076	0.081
4:1	0 ~ 120	12.83	0.204	0.107	0.097

2.1.3 污泥发酵液为碳源时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累机理分析

出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的现象,从表面上看是由于在反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的还原速率小于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原速率,而其根本原因可能是与硝酸盐还原酶和亚硝酸盐还原酶的活性有关。J. S. Almeida 等^[18] 提出反硝化过程亚硝酸盐还原竞争抑制动力模型,指出反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累是由于在氧化同一电子供体时,亚硝酸盐还原酶的竞争力小于硝酸盐还原酶的竞争力。本试验中,各反应系统在反应初始阶段 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累随着时间的进行不断增加,达到最大值之后开始下降。分析原因可能是在反应初始阶段各系统内反硝化菌利用易降解有机物时,硝酸盐还原酶的活性大于亚硝酸盐还原酶的活性,从而使 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 不断积累;后期在利用慢速可生物降解有机物和内源物质时,亚硝酸盐还原酶的活性大于硝酸盐还原酶的活性,使得 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的还原速率大于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原速率,导致积累的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 不断下降。另外,初始 $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 越高,系统中可利用的易降解有机物质量浓度越高,使得反硝化过程中硝酸盐还原酶活性高于亚硝酸盐还原酶活性的时间相对延长,从而导致积累的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 越高。因此,在利用污泥发酵液进行反硝化时 $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累影响的根本原因是硝酸盐还原酶和亚硝酸盐还原酶对电子供体竞争能力的差异。

2.2 分次投加发酵液的反硝化过程

2.2.1 分次投加对亚硝酸盐积累量的影响

一定条件下以污泥发酵液为碳源时,碳源质量

浓度越高反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累质量浓度越大。而如果构建反硝化耦合厌氧氨氧化一体化工艺,较高的有机物势必会加快反硝化菌的增长,长期运行下可能导致厌氧氨氧化菌的活性大大降低。为此考察了总碳源投加量为 $\rho(\text{SCOD}) / \rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 4$ 时,1次投加、4次投加和8次投加发酵液对反硝化过程 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的影响。

从图4可看出:在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的最大积累质量浓度方面,不论是1次投加发酵液还是分次投加,反硝化过程中 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 都在 14 mg/L 左右。而不同的投加方式下,反硝化速率有较大差别,具体表现为:1次投加发酵液在 200 min 时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 已反应完毕,4次投加和8次投加分别在 240、280 min 反应完毕;另外,1次投加发酵液时,系统内积累的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在 240 min 时还原完毕,4次投加则在 320 min 时被还原完毕,而8次投加在反应结束时仍有 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 剩余。因此可看出,发酵液投加总量相同时,分次投加与1次投加过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的最大积累质量浓度差异较小,但 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的还原速率随着投加次数的增多而减小。

2.2.2 分次投加对 NAR 的影响

亚硝酸盐积累率可一定程度表征初始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的比例。从图5可看出:在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累量达到最大值之前,分次投加发酵液时反硝化过程亚硝酸盐积累率保持在一个稳定的范围内,这与1次投加发酵液时亚硝酸盐积累率的变化规律有很大区别。8次投加发酵液时亚硝酸盐积累率保持在 53.8% 左右,而4次投加为 50.3% 左右,反应后

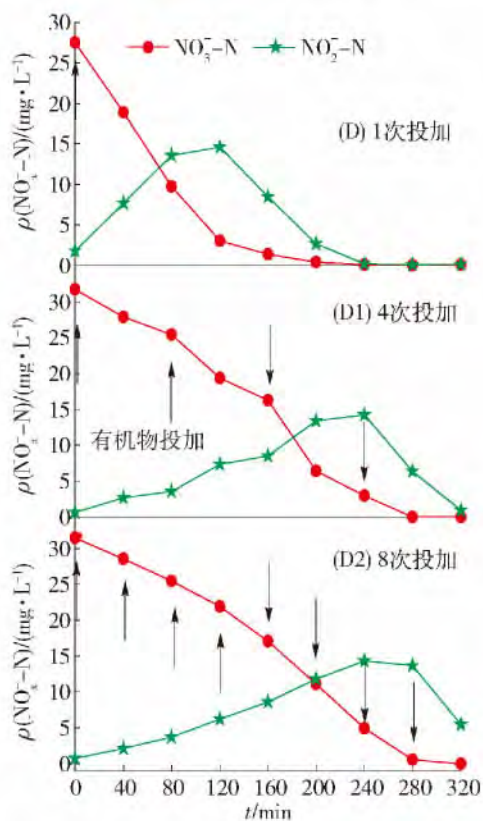


图4 分次投加时反硝化过程中 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 与 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 随时间的变化曲线

Fig. 4 Variations of $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ and $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ during denitrification under step addition waste activated sludge fermentation liquid

期由于 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 大大降低,积累的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 开始被还原,导致亚硝酸盐积累率逐渐下降.因此,相比1次投加电子供体,尽管分次投加时 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的还原速率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累速率较小,但其在反硝化过程中却能保持稳定的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累.

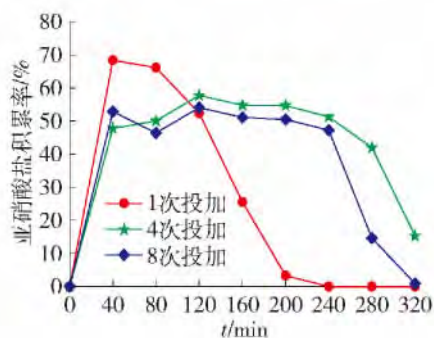


图5 分次投加发酵液时反硝化过程NAR的变化曲线

Fig. 5 Variations of NAR during denitrification under step addition waste activated sludge fermentation liquid

结合上述试验结果可得出结论,在构建反硝化耦合厌氧氨氧化系统时,分次投加发酵液相比1次投加有优势,不仅能获得稳定的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累,使厌氧氨氧化维持在 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 负荷相对稳定的环境,而且也不会因为1次大量投加有机物而导致厌氧氨氧化活性降低.

2.3 污泥发酵液为碳源时反硝化过程中 N_2O 的释放

N_2O 因其温室效应是 CO_2 的320倍而备受关注,生物反硝化过程中碳氮比、pH、 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 、碳源类型和溶解氧浓度等均会影响 N_2O 的释放,目前虽然有很多研究者对以上因素进行了考察,但鲜有涉及以污泥发酵液为碳源的反硝化系统.为此在研究 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 分别为1、2、3、4时反硝化过程 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累规律的同时,考察了反硝化系统中 N_2O 的释放情况.

从图6可看出,各系统中 N_2O 的释放量在反应初始阶段迅速增加, $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})=1、2$ 的反应系统中 N_2O 达到峰值后缓慢下降,到反应结束360 min时,由于电子供体的缺乏使得混合液中仍有部分 N_2O 未被还原.而 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})=3、4$ 的反应系统中由于充足的电子供体使得 $\rho(\text{N}_2\text{O})$ 达到最大值后迅速被还原.另外,可看出 N_2O 的释放量与 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 成正相关,初始 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 越高, N_2O 的释放量也越大.而大多数研究者试验结果表明,反硝化过程中 N_2O 的最大释放量发生在碳氮比较低的情况下^[19-20],这与本试验结论恰好相反.

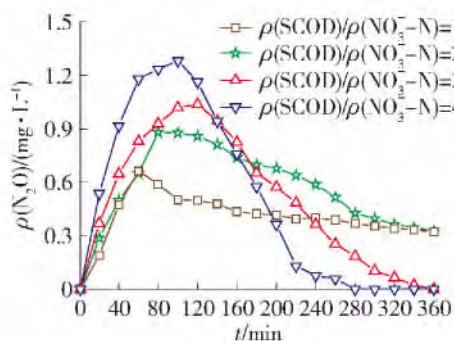


图6 不同 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 条件下 N_2O 的释放曲线

Fig. 6 N_2O emissions of different $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$

A. Alinsafi 等^[21]在研究不同碳氮比下反硝化过程 N_2O 的释放时发现,反硝化过程中脉冲投加 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 会导致 N_2O 的释放大量增加, N_2O 的产生与系统中 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 具有明显的正相关性,分析原因

为反硝化过程中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累,导致氧化亚氮还原酶活性降低,从而引起 N_2O 的释放. 本试验中 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 越高, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的最大积累质量浓度也越大,这可能是导致高碳氮比高 N_2O 释放的主要因素.

另外,低 pH 被认为是反硝化过程中 N_2O 积累的另外一个重要因素^[22-23], K. Hanaki 等^[22] 用污水处理厂回流污泥进行试验指出, pH = 6.5 时 N_2O 的释放量比 pH = 7.5 时高很多,而 pH 在 7.5 ~ 8.5 时, N_2O 的释放量差异很小. 本试验中投加的污泥发酵液由于含有大量短链脂肪酸而显酸性,在投加碳源时,初始 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 越高则反应开始时投加的发酵液越多,对应的 pH 越低,从而导致反应初始时 N_2O 的释放量越多.

根据以上分析可得出,以污泥发酵液为碳源的反硝化过程 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 对 N_2O 释放的影响,主要是通过反硝化过程中 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 和 pH 对 N_2O 产生的影响来体现的. 因此,在构建反硝化耦合厌氧氨氧化系统时,分次投加发酵液还可使 N_2O 的释放量大大减少.

3 结论

1) 以污泥发酵液为碳源的反硝化过程会出现明显的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累,这主要是由于 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原酶的活性大于 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 还原酶的活性;并且在 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N}) < 4$ 时, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最大积累质量浓度随 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 的增加而增大.

2) 1 次投加和分次投加污泥发酵液的反硝化过程,在 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最大积累质量浓度方面相差很小,但 1 次投加发酵液时,亚硝酸盐积累率在反应开始时达最大值后逐渐降低,而分次投加在 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 全部还原之前,亚硝酸盐积累率保持在 50% 左右.

3) 在污泥发酵液为碳源的反硝化过程中, $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N}) < 4$ 时, N_2O 的释放量与 $\rho(\text{SCOD})/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 成正相关性,主要是通过反硝化过程中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累量和初始 pH 对氧化亚氮还原酶的抑制作用导致.

4) 在构建反硝化耦合厌氧氨氧化系统时,分次投加发酵液相比 1 次投加有很大优势,不仅能获得稳定的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累和不会因为 1 次大量投加有机物而导致厌氧氨氧化活性降低,而且使 N_2O 的释放量大大减少.

参考文献:

- [1] OH J, SILVERSTEIN J. Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification [J]. Journal of Environmental Engineering ASCE, 1999, 125(3): 234-242.
- [2] XU B, ENFORS S. Modeling of nitrite accumulation by the denitrification bacterium *Pseudomonas stutzeri* [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1996, 82(1): 56-60.
- [3] SUN H W, YANG Q, PENG Y Z, et al. Nitrite accumulation during the denitrification process in SBR for the treatment of pre-treated landfill leachate [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(6): 1027-1031.
- [4] 田建强,李咏梅. 以喹啉或吲哚为单一碳源时反硝化过程中亚硝酸盐的积累[J]. 环境科学学报, 2009, 29(1): 68-74.
TIAN Jian-qiang, LI Yong-mei. Nitrite accumulation during denitrification with quinoline or indole as the sole carbon source [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(1): 68-74. (in Chinese)
- [5] GE S J, PENG Y Z, WANG S Y, et al. Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: the effects of carbon sources and $\text{COD}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ [J]. Bioresource Technology, 2012, 114: 137-143.
- [6] 曹相生,付昆明,钱栋,等. 甲醇为碳源时 C/N 对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响[J]. 化工学报, 2010, 61(11): 2938-2943.
CAO Xiang-sheng, FU Kun-ming, QIAN Dong, et al. Effect of C/N ratio on nitrite accumulation in denitrifying process with methanol as carbon source [J]. CIESC Journal, 2010, 61(11): 2938-2943. (in Chinese)
- [7] WAKI M, YASUDA T, FUKUMOTO Y, et al. Effect of electron donors on anammox coupling with nitrate reduction for removing nitrogen from nitrate and ammonium [J]. Bioresource Technology, 2013, 130: 592-598.
- [8] KALYUZHNYI S, GLADCHENKO M, MULDER A, et al. DEAMOX—new biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide-driven conversion of nitrate into nitrite [J]. Water Research, 2006, 40(19): 3637-3645.
- [9] MULDER A, VERSPRILLE A I, VAN BRAAK D. Sustainable nitrogen removal by denitrifying anammox applied for anaerobic pre-treated potato wastewater [J]. Water Science and Technology, 2012, 66(12): 2630-2637.
- [10] KALYUZHNYI S V, GLADCHENKO M A, KANG H, et

- al. Development and optimization of VFA driven DEAMOX process for treatment of strong nitrogenous anaerobic effluents [J]. Water Science and Technology, 2008, 57(3): 323-328.
- [11] MARTIENSSEN M, SCHOPS R. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity [J]. Water Research, 1999, 33(3): 639-646.
- [12] DRYSDALE G D, KASAN H C, BUX F. Assessment of denitrification by the ordinary heterotrophic organisms in an NDBEPR activated sludge system [J]. Water Science and Technology, 2001, 43(1): 147-154.
- [13] GLASS C, SILVERSTEIN J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation [J]. Water Research, 1998, 32(3): 831-839.
- [14] HER J J, HUANG J S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough [J]. Bioresource Technology, 1995, 54(1): 45-51.
- [15] ZHENG X, CHEN Y G, LIU C C. Waste activated sludge alkaline fermentation liquid as carbon source for biological nutrients removal in anaerobic followed by alternating aerobic-anoxic sequencing batch reactors [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(3): 478-485.
- [16] GONG L X, LI J, YANG Q, et al. Biomass characteristics and simultaneous nitrification-denitrification under long sludge retention time in an integrated reactor treating rural domestic sewage [J]. Bioresource Technology, 2012, 119: 277-284.
- [17] 谢丽, 蔡碧婧, 杨殿海, 等. 亚硝酸积累条件下反硝化脱氮过程动力学模型 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2009, 37(2): 224-228.
- XIE Li, CAI Bi-jing, YANG Dian-hai, et al. Kinetic model of denitrification process with nitrite accumulation [J]. Journal of Tongji University: Nat Ural Science, 2009, 37(2): 224-228. (in Chinese)
- [18] ALMEIDA J S, REIS M A M, CARRONDO M J T. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens* [J]. Biotechnol Bioengrg, 1995, 46(5): 476-484.
- [19] CHUNG Y C, CHUNG M S. BNP test to evaluate the influence of C/N ratio on N_2O production in biological denitrification [J]. Water Science and Technology, 2000, 42(3/4): 23-27.
- [20] KISHIDA N, KIM J H, KIMOCHI Y, et al. Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(5/6): 359-365.
- [21] ALINSAFI A, ADOUANI N, BELINE F, et al. Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrification activated sludge [J]. Process Biochemistry, 2008, 43: 683-689.
- [22] HANAKI K, HONG Z, MATSUO T. Production of nitrous-oxide gas during denitrification of wastewater [J]. Water Science and Technology, 1992, 26(5/6): 1027-1036.
- [23] PAN Y T, YE L, NI B J, et al. Effect of pH on N_2O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers [J]. Water Research, 2012, 46(6): 4832-4840.

(责任编辑 吕小红)